ZUR KENNTNISS

DER

OXAZINFARBSTOFFE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT ZU BASEL

VON

ARNALDO L. BOSSI.

BASEL

DRUCK DER SCHWEIZ. VERLAGS-DRUCKEREI

1893.

ZUR KENNTNISS

DER

OXAZINFARBSTOFFE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT ZU BASEL

VON

ARNALDO L. BOSSI.

BASEL

DRUCK DER SCHWEIZ. VERLAGS-DRUCKEREI

1893.

Meinem Grossvater

LUIGI FERDINANDO BOSSI

in Mailand

in Dankbarkeit gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde im Jahre 1891 im chemischen Laboratorium der Universität zu Basel ausgeführt. Die Ergebnisse derselben wurden in den „Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft zu Berlin“ Jahrg. XXV, S. 2994 und ff. veröffentlicht.

Meinen verehrten Lehrern an der Basler Hochschule, welche mir während meiner Studien mit ihrem geschätzten Rath freundlich beigestanden sind, spreche ich hier meinen aufrichtigen Dank aus, insbesondere den Herren Professoren Doctoren Jules Piccard, Vorsteher der chemischen Anstalt, Eduard Hagenbach, Vorsteher der physikalischen Anstalt im Bernoullianum und Rudolf Nietzki, in dessen Laboratorium und unter dessen geschätzter Leitung vorliegende Untersuchungen ausgeführt worden sind.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543921_0124

Einleitung.

Die Beobachtung, dass gewisse Farbstoffe der Classe der Oxazine, insbesondere Gallocyanin und Naphtolblau, beim Erwärmen mit Anilin in eigenthümliche Verbindungen übergehen, ist schon vor einigen Jahren von *Nietzki* gemacht und zum Theil veröffentlicht worden.[1])

Der Eintritt eines Anilinrestes in die Molekel jener Farbstoffe wirkt eine Veränderung des Farbstoffcharacters, insofern als die mehr oder weniger violette Nuance zu einer grünblauen wird. Die daraus entstehenden Verbindungen lassen sich gut krystallisirt erhalten und sind von den ursprünglichen Oxazinen wesentlich verschieden.

Dass Anilin mit grosser Leichtigkeit auf Chinone und chinonartige Gebilde reagirt, ist übrigens bekannt. Es möge hier nur an die Condensationen erinnert werden, welche bei den hochsubstituirten Chinonen vorkommen, oder an jene, die zu den höheren Indulinen durch mehrfachen Eintritt eines Anilinrestes führen. Die Einwirkung des Anilins auf Gallocyanin und Naphtolblau dürfte jedoch von einem andern Gesichtspunkte aus betrachtet werden. Sie ist hier nichts anderes als eine typische, schematische Darstellung einer weit allgemeineren Reaction, die überhaupt einer grossen Anzahl aromatischer Basen jenen Farbstoffen gegenüber zuzuschreiben ist.

Wir verdanken diese Beobachtung der Technik.

Die Firma Kern & Sandoz in Basel stellte bald nach Veröffentlichung *Nietzki*'s die Sulfosäure der von ihm beschriebenen Anilinverbindung des Gallocyanins dar und

[1]) Nietzki & Otto. Ber. d. D. Chem. Ges. XXI. 1736.

brachte sie in den Handel.[1]) Nach einiger Zeit aber nahm sie ein zweites Patent[2]) auf entsprechende Toluidin-, Xylidin- und Diaminderivate, welche nach ähnlicher Art erhalten werden. Ungefähr zu gleicher Zeit stellte die Firma L. Cassella & Cie. in Frankfurt a. M. eine Anzahl Farbstoffe dar, indem sie aromatische und aliphatische Basen auf Naphtolblau einwirken liess.[3])

Nicht weniger wie zwölf Farbstoffe sind im Patent beschrieben, die durch folgende Basen dargestellt wurden: Anilin, o,- p. Toluidin, m - Xylidin, α und β Naphtylamin, m - p Toluylendiamin, Dimethyl - p - Phenylendiamin, Diäthyl- p - Phenylendiamin, Dimethyl und Diäthylamin.

Es liegt hier offenbar eine ganze Classe von Körpern vor, welche Alle nach einem Typus aufgebaut sein dürften.

Vorliegende Arbeit ist ein Versuch, die chemische Natur dieser Körper aufzuklären, ihre Beziehung zu den verwandten Farbstoffkategorien zu ermitteln.

Ausser den Derivaten des Gallocyanins und des Naphtolblaus sind jene vom Methyläther des Gallocyanins (Prune) und des hydroxilirten Naphtolblaus (Muscarin) studirt worden.

Eine noch fehlende Untersuchung dieses letzteren im Jahre 1887 von der Firma Durand & Huguenin in Basel in Handel gebrachten blauen basischen Farbstoffes ist kurz angeführt.

Die Constitution des Nilblaus findet ebenfalls einige Erörterung.

---

[1]) D. R. P. No. 55942: 27. Sept. 1883. Siehe Anh. No. II.

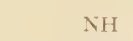
[2]) Pat.-Anm. L. 7624: 3. Jan. 1890. Siehe Anh. No. III.

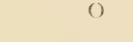
[3]) Pat.-Anm. 3142 vom 23. Dez. 1883.

I.

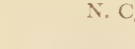
Zur Geschichte und zur Nomenclatur.

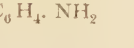
Von den noch nicht bekannten Imiden des Chinons

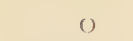




durch Substitution des einen Imidwasserstoffes mit dem Rest eines aromatischen Amins lassen sich zwei Classen von Körpern ableiten, welche eine grosse Anzahl von interessanten, meist schön gefärbten Substanzen umfassen: es sind die „Indophenole“ und die „Indamine“.







„Indophenol“.

„Indamin“.

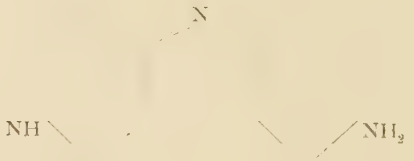
Diese letzteren sind zuerst entdeckt worden.

Schon im Jahre 1877 hatte *R. Nietzki* bei der gemeinsamen Oxydation von Monoaminen mit Diaminen die Bildung eigenthümlicher, wenig beständiger grün oder blau gefärbter Körper beobachtet, welche bei der Darstellung der Safranine ebenfalls als Zwischenproducte entstehen.

Bekanntlich bilden sich die Safranine, jene von frühern Jahren der Theerchemie schon bekannten rothen Farbstoffe, durch Oxydation von zwei Mol. Monoamins mit einem Mol. Diamins.

Zur Darstellung des einfachsten Phenosafranins werden beispielsweise zwei Mol. Anilin mit einem Mol. p-Phenylendiamin in schwach saurer wässeriger Lösung mit Braunstein oxydirt. Führt man den Prozess mit Vorsicht durch, so zeigt sich in eleganter Weise die Bildung des Indamins. Wird das kalte Gemisch der Basen in einem Male zu einer genauen Menge in Wasser suspendirten Weldonschlammes zugegeben, so tritt eine intensive blaue Färbung ein, welche bei gelindem Erwärmen nach und nach in roth übergeht. Weil das Phenosafranin ein solcher Molekülcomplex ist, welcher drei Benzolringe enthält und zwar die Oxydationsprodukte zweier Monoamine mit einem Diamin, so nimmt man an, dass in eine erste Phase des Prozesses nur ein Molekül Monoamin mit einem Molekül Diamin zusammen oxydirt wird.

Das hier beschriebene Oxydationsproduct, aus molekularen Verhältnissen entstanden, hat die Constitution:



Durch Reduction geht dasselbe in das p-Diamidodiphenylamin über,

aus welchem es leicht wieder gebildet werden kann.

Ausser der angegebenen Methode der gemeinsamen Oxydation gleicher Molekel Monoamine mit Diaminen werden Indaminderivate durch eine elegante von *N. O. Witt* beobachtete Reaction dargestellt. Es ist dies die Reaction des Chinondichlordiimids und des Nitrosodimethylanilins auf gewisse Amine.

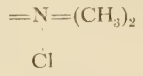
Das Chinondichlordiimid ist ein in weissen Nadeln krystallisirter Körper, welcher durch Behandlung des p-Phenylendiamins mit Chlorkalk dargestellt wird. Seiner Zusammensetzung entspricht die Formel $C_6 H_4 N_2 Cl_2$: seine Constitution derjenigen eines Dichlorderivates des unbekannten Chinondiimids.

Reagirt es auf Amine, so vermag es unter Austritt von Salzsäure in die Molekel des Amins in Parastellung zu der Amidogruppe einzugreifen: Es entsteht ein Indamin.

In derselben Weise reagirt in vielen Fällen das sogenannte „Nitrosodimethylanilin."

Dem Verhalten nach muss man diesem Körper die Constitution eines Chinonderivates ertheilen.

Es enthält einerseits eine zweiwerthige Chlorammoniumgruppe

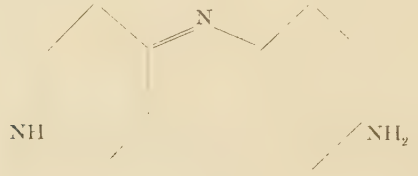


welche der Imidgruppe entspricht, anderseits einen Oximrest

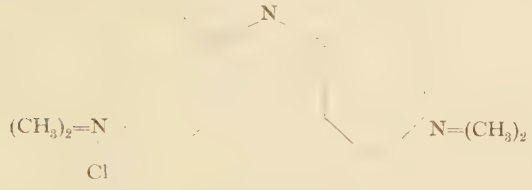
welcher auf bestimmte aromatische Basen mit grosser Leichtigkeit unter Austritt von Wasser und Bildung von Indamin reagirt.

Als Vertreter der Indaminderivate seien folgende Körper angegeben:

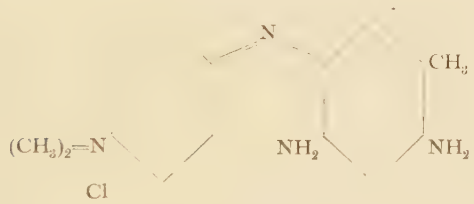
Das „Phenylenblau“.



Das „Tetramethylindamin“ oder „Bindschedler'sches Grün“:



und das *Witt*'sche „Toluylenblau“:



Die Indamine können ihrer Unbeständigkeit wegen nicht als Farbstoffe gebraucht werden.

Durch Kochen mit verdünnten Säuren werden sie schon unter Chinonbildung zerstört. Sie sind aber die Vertreter einer Körperclasse, welche sich von ihnen ableitet.

Es wird später gezeigt werden, dass es solche Indaminderivate giebt, bei welchen ein Schwefel- oder ein Sauerstoffatom eine Art bindende Rolle zwischen dem Chinonreste und der angelagerten Base ausüben kann. Solche Körper, bei welchen der Gleichgewichtszustand der Molekel nicht blos auf einem sekundären Stickstoffatom, sondern auf einem einen eigentlichen geschlossenen Ring bildenden Kern beruht, sind vielmehr widerstandsfähig als die Indamine. Sie liefern uns werthvolle Farbstoffe wie das Methylenblau, das Nilblau und das Gallocyanin.

* *
*

In derselben Weise, wie das Chinondichlordiimid oder das Nitrosodimethylanilin aus Aminen Indamine bilden, erzeugen sie aus gewöhnlichem Phenol und aus α-Naphtol Körper einer andern Classe: die sogenannten „Indophenole."

Die Bildung solcher Körper ist vor einigen Jahren von *Witt* und *Köchlin* bei der gemeinsamen Oxydation von Diaminen mit Phenolen beobachtet worden.

Der Bildungsweise nach musste dem aus p-Phenylendiamin und Phenol entstehenden, einfachsten Indophenol die Constutionsformel

zukommen.

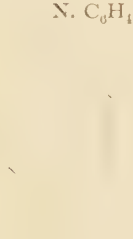
In der That enthalten die Einwirkungsproducte von Nitrosodimethylanilin auf Gallussäure und auf β-Naphtol eine Chlorammoniumgruppe, und sind dem Verhalten nach Derivate des Indamins.

Die Körper aber, welchen der Name „Indophenole" zukommt, und welche als die eigentlichen Vertreter der Classe angesehen werden, sind diejenigen, die aus Dimethylparaphenylendiamin und α-Naphtol oder Phenol dargestellt werden. Sie scheinen keine freie Hydroxylgruppe mehr zu enthalten, sondern einen Chinonsauerstoff. Sie reagiren basisch, während ihre Leukoverbindungen starken Phenolcharacter zeigen.

Aus Mangel an nähern Untersuchungen in diesem Gebiete, und obwohl vieles, z. B. der Vorgang, durch welchen aus β-Naphtol ein Indamin, und aus α-Naphtol ein Indophenol entsteht u. s. w., noch nicht ins Klare gestellt worden

ist, fasst man heutzutage unter dem Namen „Indophenole“ diejenigen Körper auf, welche aus dem Chinonimid

resp. aus dem einfachsten Körper der Reihe



abgeleitet werden.

* * *

In directer Beziehung zu den Indaminen steht eine Gruppe von schwefelhaltigen meist blau gefärbten Körpern, deren wichtigster Vertreter das „Methylenblau“ ist.

Im Jahre 1861 erhielt *Ch. Lauth* durch Oxydation von salzsaurem Paraphenylendiamin in schwefelwasserstoffhaltiger Lösung einen violetten Farbstoff.

Derselbe liess sich durch Oxydation des mit Schwefel geschmolzenen Paraphenylendiamins, und später durch Oxydation des Paradiamidothiodiphenylamins ebenfalls erhalten.

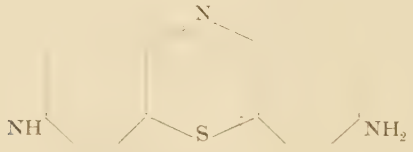
Eine ähnliche Reaction führte *Caro* zur Entdeckung des Methylenblaus. Es ist dies ein wichtiger, basischer, für

Baumwolle und Zeugfärberei sehr beliebter indigblauer Farbstoff, der erhalten ward durch Oxydation in saurer Lösung mittelst Eisenchlorid von Dimethylparaphenylendiamin, bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff.

Die Constitution des Methylenblaus und ihm verwandter Körper ist erst in der letzten Zeit aufgeklärt worden.

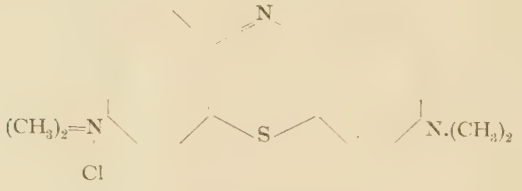
In einer umfangreichen Untersuchung hat *A. Bernthsen* den Zusammenhang zwischen den *Lauth*'schen und den *Caro*schen Farbstoffen mit den Indaminen festgestellt.

Auf Grund verschiedener Synthesen ertheilt er dem *Lauth*'schen Violett, das er als „Thionin" bezeichnet, folgende Constitution:[1])



„Thionin".

Dem „Methylenblau" kommt hingegen diejenige eines Tetramethylderivates des eben erwähnten zu.[2])



„Methylenblau".

[1]) Annalen. 230. p. 73—211.

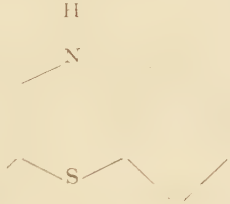
[2]) Annalen. 230. l. c.

Einem violetten Körper[1]), welcher sich stets neben dem Methylenblau bildet,

„Methylenviolett".

hat *Bernthsen* den Namen „Methylenviolett" gegeben und obige Constitution zugeschrieben.[2])

Wie aus diesen gegebenen Beispielen leicht ersichtlich ist, spielt in diesen Körpern das eingeführte Schwefelatom eine bindende Rolle. Sie verhalten sich zu einem Thiodiphenylamin



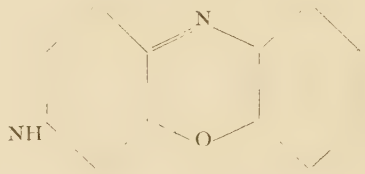
gerade wie die Indamine zu dem gewöhnlichen Diphenylamin. Die Amidoderivate des Thiodiphenylamins sind an und für sich keine Farbstoffe, sondern Leukoderivate derselben. Dem Schwefelatom kann durchaus kein direkter Einfluss auf das Wesen des Chromophors zugeschrieben werden, hingegen übt es wahrscheinlich eine befestigende Wirkung auf das ganze Molekül des Körpers. Daher kommt es, dass im Gegensatz zu der bekannten durch Säuren leicht bewirkten Spaltbarkeit der Indamine, sich solche schwefelhaltigen Indaminderivate erst mit grosser Schwierigkeit zu Chinonen zerstören lassen.

* * *

[1]) Annalen. 251. 97.

[2]) Derselbe entsteht bei Oxydation des Methylenblaus mit $Cr_2O_7K_2$, oder aus Phenol und Phenylmercaptan (A. 251, 97).

Es hat natürlich die Vermuthung nahe gelegen, dass ein Sauerstoffatom dieselbe Rolle spielen könnte als der Schwefel in den Körpern der eben beschriebenen Reihe; dass also solche Körper existiren könnten, welche von einem noch unbekannten „Phenoxazim“

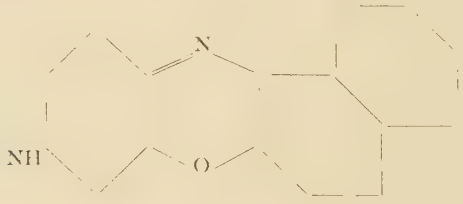


sich ableiten lassen.

In der That sind solche Derivate bekannt.

Schon vor mehr wie einem Jahrzehnt stellte *R. Meldola* [1]) durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf β-Naphtol einen violetten Farbstoff dar. Nach Untersuchungen von *Nietzki* und *Otto* [2]), welche das analoge Einwirkungsproduct von Chinondichlordiimid auf β-Naphtol erhalten hatten, enthält dieser Körper zwei Wasserstoffatome weniger als ein entsprechendes Indamin: Es ist keine freie Hydroxylgruppe mehr vorhanden; es kann keine Acetylirung vorgenommen werden, verdünnte Säuren oxydiren den Körper nicht zu Chinon.

Nietzki und *Otto* ertheilten dem von ihnen dargestellten Körper folgende Formel:

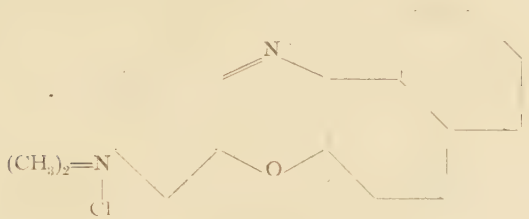


Es ist dies das einfachste „Naphtophenoxazim“.

[1]) B. XII. p. 2065.

[2]) B. XXI. p. 1736.

Das Meldola'sche Violett, oder Naphtolblau, oder Neublau R hat die Formel:

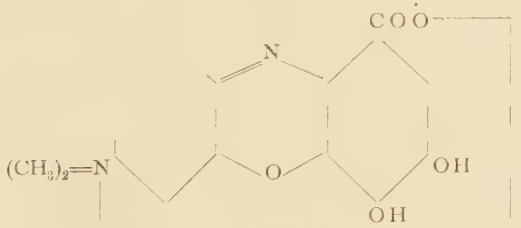


„Naphtholblau".

Es wurde gerade zu derselben Zeit die Bestätigung gemacht, dass Chinondichlordiimid aus β-Naphtylamin ein Azinderivat

bildet[1]). Daher ist angenommen worden, dass ein ähnlicher Vorgang bei dem β-Naphtol sich abspielen könnte.

In ganz ähnlicher Weise ist auch von oben genannten Forschern dem Gallocyanin, das *Koechlin* im Jahr 1881 durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf Gallussäure erhalten hatte, die Constitution



„Gallocyanin".

ertheilt worden.

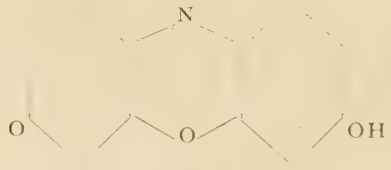
[1]) R. Otto. Inaug.-Dissert. Basel 1889.

Es ist dies in der That ein sehr solider blauer Farbstoff, welcher in keiner Weise mit den labilen Indaminen verglichen werden kann.

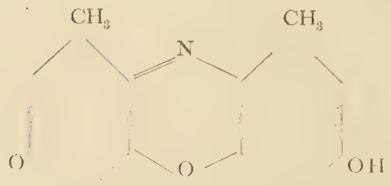
Es sind von einzelnen Seiten Zweifel über die Richtigkeit dieser *Nietzki*'schen Auffassung gehegt worden. Im Laufe dieser Arbeit soll dieselbe aber eine weitere Stütze finden.

Das Sauerstoffatom ist wie auch der Schwefel von keinem wesentlichen Einflusse auf den Indaminchromophor. Hingegen wie sich Indamine und Indophenole unterscheiden lassen, so sind hier auch andere Körper bekannt, welche nicht mehr Indamin, sondern Indophenolderivate sind.

Characteristisch ist, dass sie einen Chinonsauerstoff anstatt eines Imidrestes enthalten. In diese Categorie gehören die vor längerer Zeit von *Weselski* beobachteten Resorcinfarbstoffe, deren Constitution erst durch die Arbeiten *Nietzki's und seiner Schüler* bekannt worden sind.



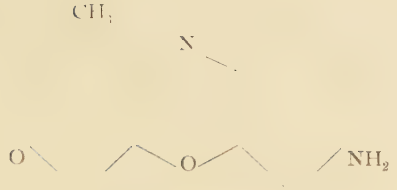
„Resorufin".[1])



„Orcirufin".[2])

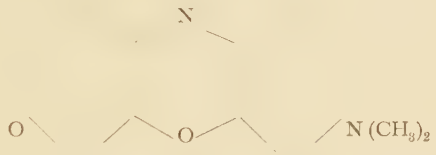
[1]) Nietzki u. Dietze B. XXII. 3020.

[2]) Nietzki & Mäckler B. XXIII. 720.



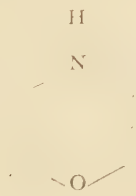
„Orcirufamin“.[1])

und vielleicht auch ein Körper, dem *Möhlau*[2]) nachfolgende Constitution ertheilt:



Alle diese Körper, Indamin- oder Indophenolderivate sind bis zur letztern Zeit unter der allgemeinen Bezeichnung von „Oxazine“ bekannt gewesen.

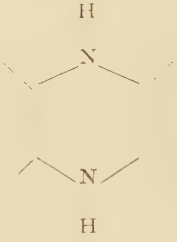
Der Name rührt von *Bernthsen* her. Durch Einwirkung von Orthoamidophenol auf Brenzcatechin, eine Reaction, die sehr an diejenige von *Merz* (Bildung von Leukophenazin aus Brenzcatechin und o-Phenylendiamin) erinnert, erhielt er einen Körper von der Constitution:



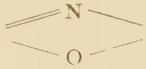
[1]) Nietzki & Mäckler l. c.

[2]) R. Möhlau B. XXV 1064.

Dies wurde dann später (in derselben Weise wie das Hydrophenazin



die Muttersubstanz der Azine) als die Muttersubstanz aller Körper betrachtet, in denen die Gruppe



vorkommt.

Heutzutage kann diese Bezeichnung nicht mehr passen. Man weiss, dass während die Azine Derivate des Orthochinons sind,

die sogen. Oxazine hingegen als Indamine oder Indophenole, also eigentliche Parachinonderivate aufgefasst werden müssen.

Ausserdem gehört gerechter Weise die Bezeichnung von „Oxazine“ den *Witt*'schen „Eurhodolen“, den hydroxilirten Azinen.

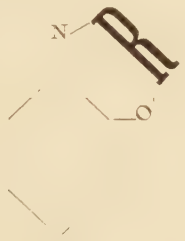
Fügt man hinzu, dass doch eine und dieselbe Bezeichnung für alle Körper, welche die Gruppe

enthalten, gar keinen Unterschied zwischen Indamin- und Indophenolabkömmlingen bemerkbar macht, so wird die Nothwendigkeit einer bessern und klarern Nomenclatur ins Auge fallen.

Ein Versuch in dieser Richtung ist bereits von *R. Möhlau* veröffentlicht worden: schon lange aber vorher hatte *Nietzki* eine in manchen Punkten einfachere und praktischere Nomenclatur eingeschlagen. An diese werde ich mich im Lauf dieser Abhandlung halten.

Sei sie in kurzen Worten angedeutet:

Unter dem Namen „Oxazime“ werden die Derivate des Indamins aufgefasst. Sie entsprechen dem Typus



Es sind also zu unterscheiden: „Phenoxazime“ und „Naphtophenoxazime“.

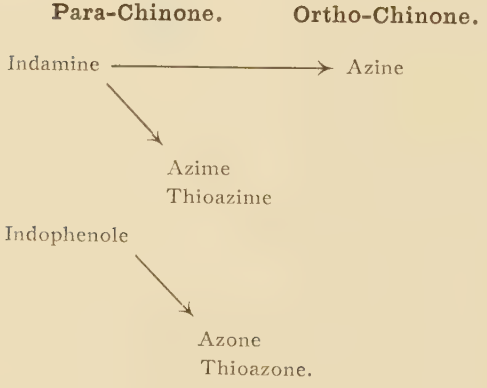
Die entsprechenden schwefelhaltigen Derivate sind natürlich „Thioazime“ genannt.

Zu dieser Classe gehören einerseits das Gallocyanin, das Naphtolblau und verschiedene andere neue Körper, welche weiter beschrieben werden sollen; anderseits das „Thionin“ und das „Methylenblau“. Unter dem Namen „Azone“ fasst man hingegen diejenigen Indophenolderivate, welche dem Schema

entsprechen, zusammen.

Es werden hier die schwefelhaltigen Derivate selbstverständlich „Thioazone“ genannt; so ist ein Thioazon das Methylenviolett von *Bernthsen*.

Zu den Azonen gehören das Resorufin, das Orcirufin, das Resorufamin.



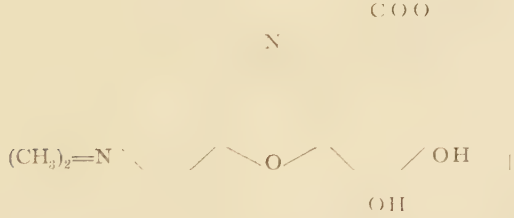
II.

Einwirkung aromatischer Amine auf Gallocyaninfarbstoffe.

Mit dem Namen „Gallocyanin“ [1]) bezeichnet man das Einwirkungsproduct von Nitrosodimethylanilinchlorhydrat auf Gallussäure resp. Tannin.

Es ist dies ein blauer Farbstoff, welcher im Jahr 1881 von *Horace Köchlin* entdeckt und als „Violet solide“ von der Firma Durand & Huguenin in Basel in den Handel gebracht worden ist. Seine Constitution ist im Jahr 1888 von *Nietzki* und *Otto* aufgeklärt worden.

Diese Forscher ertheilen demselben (als Base) die Constitution



eines innern Anhydrid von der Dimethylammoniumdioxyphenoxazimcarbonsäure.

[1]) H. Koechlin D. P. Nr. 19580 v. 17. Dez. 1881.
Nietzki und Otto B. XXI. p. 1736.

Der Farbstoff färbt mit Chrom gebeizter Wolle und im Druck mit Chrombeize Wolle und Baumwolle blauviolett.

Gallocyanin löst sich mit blauvioletter Farbe in Alkalien. Mit concentrirten Säuren bildet es fuchsinrothe, mehrsäurige Salze.

Einwirkung von Anilin auf Gallocyanin.

Schon *Nietzki* und *Otto*[1]) hatten beobachtet, dass Gallocyanin nicht unverändert aus siedendem Anilin beim Erkalten krystallisirt. Es entsteht eine schöne, in breiten grünglänzenden Nadeln krystallisirte Verbindung, welche sich in Wasser sehr wenig mit blauer Farbe löst. Dieselbe wurde von *Otto* analysirt, und die von ihm erhaltenen Zahlen

	I	II	III	
C	68,83	69,43	—	Proc.
H	5,43	5,72	—	
N	—	—	12,33	

veranlassten ihn für den Körper eine Formel

$$C_{27} H_{24} N_4 O_4$$

anzunehmen, welche in der That folgende procentige Zusammensetzung aufweist:

C	69,23
H	5,18
N	11,96

Dieser Formel nach sollten zwei Anilinmolekel unter Austritt eines Wassermoleküls aufgenommen werden. So äusserte *Otto*[2]) die Ansicht, der Körper müsse ein Anilinsalz eines Anilids $C_{21} H_{17} N_3 O_4$ oder eine Verbindung dieses Anilids mit Krystallanilin sein.[1])

[1]) l. c.

[2]) R. Otto. Inaug.-Dissert. Basel 1889.

Inzwischen hatte eine Sulfosäure dieses Anilids eine technische Verwendung gefunden. Wie es bei diesen Azimen üblich zu sein scheint, zeigt das Anilinproduct eine blauere Nuance als das ursprüngliche Gallocyanin. Nebenbei behält es die von den zwei in ortho sich befindenden Hydroxylen bedingte Eigenschaft des Beizefärbens. Der Schwerlöslichkeit des Productes wird durch die Darstellung einer Sulfosäure abgeholfen.

Der Körper wird von *Kern* und *Sandoz* unter dem Namen „Bleu Dauphin“[1]) in Handel gebracht.

Bei der Darstellung im Grossen kam eine Thatsache zu Tage, welche *Otto* entgangen war, es ist dies die Entweichung von Kohlensäure beim Erwärmen des Gallocyanins mit Anilin.

Ich habe mit Genauigkeit Versuche angestellt und konnte dieses Verhalten, dessen Kenntniss ich einer gütigen Mittheilung des Herrn Dr. *Kern* verdanke, nur bestätigen.

Schon bei 40°—50° entwickelt sich zuerst langsam und dann bei erhöhter Temperatur immer mehr Kohlensäure. Bei 180°, also ungefähr der Siedetemperatur des Anilins ist die Umsetzung eine vollkommene.

Durch die Abspaltung des Carboxyls musste die Auffassung *Otto's* nicht mehr wahrscheinlich sein.

Ich stellte mir zu genauerer Analyse sehr reine Substanz dar. Zu diesem Zwecke löste ich möglichst schön krystallisirtes salzs. Gallocyanin bei Siedehitze in überschüssigem Anilin.

Nach dem Erkalten erstarrt ein grünglänzender, aus grossen Krystallen bestehender Brei. Dieser wurde abgesaugt, mit verdünnter Salzsäure, mit Alkokol gewaschen, und endlich mehrmals aus siedendem Eisessig umkrystallisirt. Das Product ergab mir bei der Analyse, nochmals mit Wasser und Alkohol gewaschen, bei 180° getrocknet folgende Zahlen:

[1]) D. R. P. N. 55942 v. 27. Sept. 1889.

I 0,2485 g Subst. lieferten 0,6278 g CO_2 u. 0,1168 g H_2O
II 0,2948 g Subst. lieferten 0,7433 g CO_2 u. 0,1393 g H_2O
III 0,2145 g Subst. lieferten 0,5398 g CO_2 u. 0,0973 g H_2O
IV 0,1502 g Subst. lieferten 16,4 cm^3 N bei 22° C. und einem Drucke von 741,8 mm Quecksilber.

	Berechnet für $C_{20}H_{17}N_3O_3$	gefunden I	II	III	IV
C	69,17 %	69,11 %	68,80 %	68,88 %	—
H	4,89 %	5,09 %	5,20 %	5,04 %	—
N	12,10 %	—	—	—	12,33 %

Es ist leicht zu ersehen, dass die von mir erhaltenen Zahlen ganz und gar mit denjenigen von *Otto* übereinstimmen. Nur hatte er auf seine Zahlen eine andere Formel rechnen müssen. Nach der Formel $C_{20}H_{17}N_3O_3$ ist dem Gallocyanin unter Austritt von einem Molekel Wasser und von Kohlensäure ein Molekel Anilin angelagert worden. Der Vorgang der Reaction lässt sich so darstellen:

$$C_{15}H_{12}N_3O_5 + NH_2C_6H_5 + O =$$
Gallocyanin
$$= C_{20}H_{17}N_3O_3 + CO_2 + H_2O$$
Anilinverbindung.

Nach dieser Gleichung muss aus der Luft Sauerstoff absorbirt werden oder muss eine partielle Reduction zu Leukoverbindung stattfinden.

Dass es in der That so ist, wurde von mir durch einen einfachen Versuch constatirt. Ein Kolben, welcher mit Sicherheitsverschluss und Thermometer versehen war, wurde durch eine Leitung mit einer mit Luft gefüllten Glocke auf Wasser in Verbindung gesetzt.

In dem Kolben, aus welchem vorher durch Kohlensäure die Luft ausgetrieben worden war, liess ich Anilin auf Gallocyanin einwirken. Nach Eintritt der Reaction stieg

das Wasser ziemlich rasch um circa zwei Drittel des Volumens im Innern der Glocke. Dem Verbrauch an Sauerstoff entspricht aber nicht die ganze theoretische Menge, die man nach obiger Gleichung ausrechnen könnte. In der That ergibt die Reaction selten mehr als 60 % der theoretischen Ausbeute.

In derselben Weise wie Anilin reagiren[1])

Ortho-Toluidin
Para-Toluidin und
Metaxylidin
α und β Naphtylamin[2])

unter Bildung von schön krystallisirten Körpern, und überhaupt Mono- und Diamine, deren Amidogruppe keine tertiäre ist.

Dimethyl und Diäthylanilin und tertiäre Naphtylaminderivate sind nicht im Stande, in derselben Weise zu reagiren.

Eigenthümlich ist es auch, dass die Basen bloss als solche mit Gallocyanin reagiren, und nicht als Salze: z. B. salzsaures Anilin wirkt weder in alkoholischer noch in Eisessiglösung auf Gallocyanin.

Das Anilinproduct bildet in gewöhnlichem Zustand kein Salz: weder mit verdünnten Säuren, noch mit verdünnten Basen. In concentrirten Säuren löst es sich mit rother Farbe, welche beim Verdünnen in blaue übergeht. Durch Kochen mit Schwefelsäure auf 120°, oder mehrere Stunden am Wasserbade spaltet es Anilin quantitativ ab.

In concentrirten und verdünnten Alkalien ist es unlöslich, warmes Wasser, warmer Alkohol lösen es wenig auf.

Es färbt auch chromgebeizte Wolle und Baumwolle mit reiner, indigblauer Nuance.

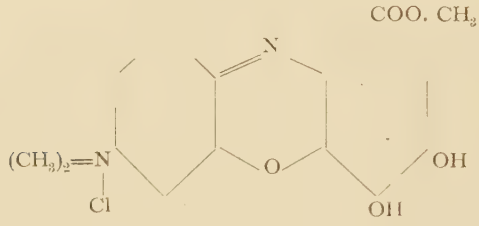
[1]) Siehe Nota II Anhang.

[2]) Durand und Huguenin D. R. P.

Prune.[1])

Durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilinchlorid auf den Methyläther der Gallussäure erhielt 1886 *A. Kern* einen blauen Farbstoff, welcher grosse Aehnlichkeit mit dem Gallocyanin zeigt, und färbt ebenfalls chromgebeizte Wolle und Baumwolle. Er löst sich in Säuren mit rother Farbe.

Nietzki und *Otto*[1]) haben das Prune analysirt und ertheilen ihm die Formel $C_{16}H_{14}N_2O_5$, welcher folgende Constitution entspricht:



also das Chlorid des Dimethylammoniumdioxiphenoxazimcarbonsäuremethyläther.

Einwirkung von Anilin auf Prune.

In derselben Weise wie das Gallocyanin lässt sich das Prune nicht unverändert aus heissem Anilin krystallisiren, sondern bildet mit dieser Base eine sehr schöne, in breiten glänzenden Nadeln krystallisirte Verbindung. Das Carboxyl wird hier nicht abgespaltet, es scheint hingegen von dem alkoholischen Methylrest fest gehalten zu werden. Aber Sauerstoff wird zu der Reaction gebraucht.

Das Product, in derselben Weise erhalten als das Gallocyaninderivat, und in derselben Weise gereinigt, wurde der

[1]) Nietzki und Otto B. XXI. 1736.

Analyse unterworfen und diese bestätigte meine Erwartung, dass zwei Wasserstoffatome bei dem Eingreifen des Anilins mit dem Sauerstoff zu Wasser sich verbinden nach der Reaction

$$\underset{\text{Prune}}{C_{16}H_{14}N_2O_5} + C_6H_5NH_2 + O = \underset{\text{Anilinverbindung}}{C_{22}H_{19}N_3O_5} + H_2O$$

I 0,2092 g Subst. lieferten 0,4980 g CO_2 und 0,1000 g H_2O (Otto).

II 0,1250 g Subst. lieferten 0,2988 g CO_2 und 0,0769 H_2O.

III 0,2156 g Subst. lieferten 19,50 cm³ Stickstoff bei 18° und 742 mm Quecksilber.

	Berechnet für $C_{22}H_{19}N_3O_5$	I	II	III
C =	65,18	64,92	64,82	
H =	4,69	5,32	5,23	—
N =	10.37	—	—	10,24

Die Anilinverbindung des Prune zeigt dieselbe Reaction als diejenige des Gallocyanins. Sie löst sich in warmem Wasser, in warmem Alkohol und in warmem Eisessig mit rein blauer Farbe. Mit verdünnten Säuren bildet sie keine Salze. Concentrirte Säuren lösen sie als mehrsäuriges Salz mit rother Farbe, welche bei der Verdünnung in blaue übergeht. Alkalien lösen sie nicht.

Hier zeigt sich ebenfalls die Thatsache, dass, im Gegensatz zu den primären und secundären Aminen, welche alle auf Prune reagiren, die tertiären es nicht thun können.

Es ist meine Absicht gewesen, das Spaltungsproduct der Gallocyaninanilinverbindung nach der Behandlung mit Schwefelsäure näher zu studiren. Es ist mir aber nicht gelungen, eine genügende Menge eines krystallisirten reinen Körpers zu erhalten.

Aus dem allgemeinen Verhalten dieser Anilinverbindungen kann ich aber folgendes schliessen: Das Anilin greift mit der Amidogruppe in die Molekel des Farbstoffes ein:

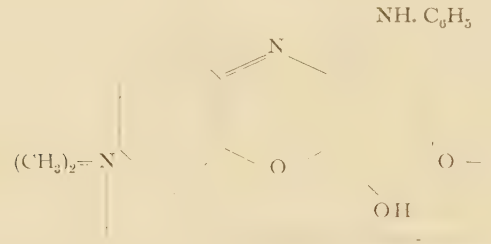
1) weil jeder Diazotirungsversuch erfolglos gewesen und also keine freie Amidogruppe mehr vorhanden ist;
2) weil nur solche Amine reagiren, welche eine primäre oder secundäre Amidogruppe enthalten;
3) und endlich durch Analogie mit den Naphtolblau Anilinderivaten, bei denen ich die oben aufgestellte Behauptung durch eine Synthese bewiesen habe.

Die Thatsache, dass die Carboxylgruppe im Gallocyanin beim Einwirken von Anilin entweicht, macht die Annahme wahrscheinlich, dass an derselben Stelle das Amin eingreift.

Ich werde später beweisen, dass Anilin sonst mit Vorliebe die para-Stellung zum Stickstoff des Oxazims einnimmt.

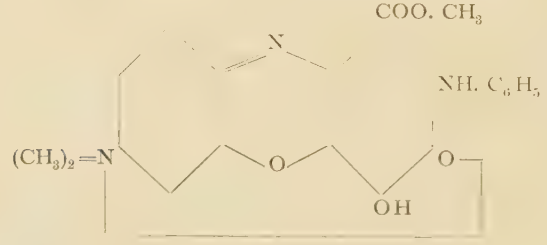
Da aber im Gallocyanin eine solche besetzt ist, so ist es nicht unwahrscheinlich, dass der Anilinrest in ortho-Stellung geht.

Dem Gallocyaninanilid $C_{20}H_{17}N_3O_3$ von *Nietzki* und *Otto* ertheile ich die Formel



und nehme eine innere Bindung zwischen einem Hydroxyl und der Methylammoniumgruppe an.

Bei dem Prune-Anilid ist nur eine solche wahrscheinlich:



$= C_{22}H_{19}N_3O_5$.

Es werden im Laufe dieser Arbeit die Einwirkungsproducte des Anilins auf Derivate des Naphtolblaus beschrieben werden.

Bei Gelegenheit der Besprechung jener Körper werde ich noch auf die angegebenen Formeln zurückkommen.

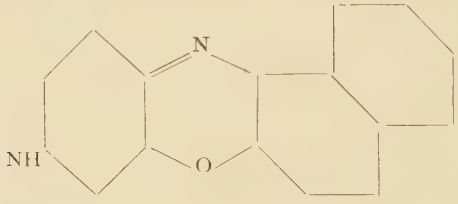
Es sind mir verschiedene Ansichten von Fachgenossen mitgetheilt worden, nach welchen die vorliegenden Körper eine indulinartige Constitution besitzen könnten, oder das Chlor der Dimethylammoniumgruppe eine Rolle spielen dürfte. Dieselben werden im folgenden Abschnitt beantwortet.

III.

Einwirkung aromatischer Amine auf einige Naphtophenoxazime

(Meldola's Blau, Muscarin).

Unter dem Namen von Naphtophenoxazime fasse ich[1]) diejenigen Körper auf, welche sich von dem *Nietzki*'schen Einwirkungsproduct Chinondichlordiimids auf β-Naphtol



ableiten lassen.

Der bekannteste und zugleich der älteste Körper dieser Art ist das im Jahre 1879 von *Raphael Meldola* entdeckte Naphtolblau.

Seit einigen Jahren (1885) ist noch ein Derivat derselben bekannt geworden, und zwar der von der Firma *Durand & Huguenin* in Basel unter dem Namen „Muscarin" in den Handel gebrachten Farbstoff.

Beide Körper, das Meldola's Blau und das Muscarin sind im Stande, mit aromatischen Basen, ja sogar mit Aminen der Fettreihe Verbindungen einzugehen. Als einfachste Körper dieser Art werde ich die Anilinderivate des einen und des andern beschreiben.

[1]) Nietzki und Otto. B. XXI. 1736.

Naphtolblau.

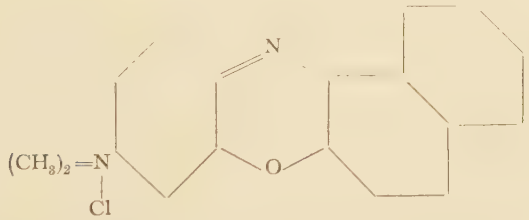
Dieser im Jahre 1879 von *R. Meldola* entdeckte Farbstoff kommt unter den verschiedensten Bezeichnungen in der chemischen Litteratur und im Handel vor. Man findet ihn „Meldola's Blau" oder „Neublau", „Naphtylenblau R", Echtblau 2 B" benannt.

Den Namen Naphtolblau findet man jedoch in den meisten theoretischen Abhandlungen, und unter demselben findet er u. a. eine Beschreibung in der „Chemie der organischen Farbstoffe" von *R. Nietzki*.

Naphtolblau entsteht bei der Einwirkung von salzs. Nitrosodimethylanilin auf β Naphtol. Werden diese in molekularem Verhältniss in alkoholischer Lösung einige Stunden am Wasserbade erwärmt, so findet nach und nach die Bildung eines violetten Körpers statt, welcher auf Zusatz von Chlorzink nach beendigter Reaction sich abscheiden lässt.

Nietzki und *Otto* haben auf die Thatsache hingewiesen, dass nicht all' das angewandte Nitrosodimethylanilin in Reaction tritt, sondern dass ein Theil davon eine oxydirende Wirkung auf den andern Theil ausübt, indem er selbst zu Dimethylparaphenylendiamin reducirt wird.

Aus diesem Grunde liessen sie die Annahme gelten, dass der Farbstoff zwei Wasserstoffatome weniger als ein entsprechendes Indophenol enthält. Dem Naphtolblau kommt nach *Nietzki* und *Otto* folgende Constitution zu:



Naphtolblau kommt als bronceglänzende Krystalle oder als braunes Pulver vor, dessen Staub die Schleimhäute heftig reizt. In Wasser ist es leicht mit blauvioletter Farbe, in

Alkohol mit blauer Farbe löslich. Salzsäure färbt die wässerige Lösung blau. Auf Zusatz von Natronlauge zu der wässerigen Lösung scheidet sich die Base des Farbstoffes als brauner Niederschlag ab.

Von concentrirter Schwefelsäure wird der Farbstoff mit schwärzlich-grüner Farbe gelöst. Auf Zusatz von Wasser färbt sich diese Lösung blau.[1])

Vorschriften zur Darstellung von Naphtolblau findet man in grosser Anzahl. Nach der ersten, von *Meldola* herrührend, werden Nitrosodimethylanilin und β-Napthol in Eisessig auf der Temperatur von 110° erhitzt. Hiebei bildet sich aber zum grössten Theil ein grünblaues, wenig lösliches Nebenproduct, von dem weiter unten die Rede sein wird.

In spätern Angaben ist es hingegen als vortheilhafter angezeigt, die Reaction in concentrirter alkoholischer Lösung auf Wasserbad vorzunehmen. Durch Zusatz von Chlorzink wird dann aus derselben ein schwerlösliches Chlorzinkdoppelsalz ausgeschieden, welches weiter durch Kochen (in wässeriger Lösung) mit verdünnter Salpetersäure sich umsetzt und das reine Salpetersäuresalz krystallisiren lässt.

Für diejenigen, die sich in kurzer Zeit und in erheblicher Menge reines Material verschaffen wollen, ist diese eine umständliche Vorschrift.

Folgendes Verfahren gestattet in kurzer Zeit, ohne zuerst das Chlorzinkdoppelsalz zu fällen, zu dem Salpetersäuresalz zu gelangen:

55 g salzs. Nitrosodimethylanilin, 43 g β Naphtol werden zusammen in $2^1/_2$ l. Alkohol am Wasserbad erwärmt. Die Temperatur soll dabei nicht höher als 60°—70° werden. Es tritt bald rothe Färbung ein, welche sich immer intensiver macht. Nach dreistündigem Erwärmen zeigt ein Tropfen der alkoholischen Lösung, welche auf Fliesspapier getupft wird, keinen Rand mehr. Man setzt 400 cm³ mit zweifachem Gewicht Wasser verdünnter Salpetersäure (d=1,41) zu, lässt

[1]) S. a. Schultze: Chemie d. Steinkohlentheers. Bd. II.

über Nacht stehen und so scheidet sich in schönen Krystallen der grösste Theil des Farbstoffes als schwerlösliches Nitrat aus, welches abgesaugt und gewaschen in ziemlich reinem Zustand sich befindet.

Einwirkung von Anilin auf Naphtolblau.

Durch Lösen von Naphtolblau in Anilin und gleichzeitigem Erwärmen färbt sich die Lösung intensiv blau. Das Naphtolblau erleidet eine Veränderung, die ganz an diejenige, welche wir schon bei dem Gallocyanin beobachtet haben, erinnert. Es tritt mit Anilin in Reaction und die daraus entstehende Verbindung ist ein grünblauer Farbstoff. Die Bildung dieses grünblauen Farbstoffes geht mit Leichtigkeit vor sich. Sie zeigt sich z. B. schon in anilinhaltiger alkoholischer Lösung des Naphtolblaus beim Stehen an der Luft. Zwei Umstände kommen aber sofort zur Geltung. Der eine davon ist, dass das Anilin bloss als freie Base und nicht als Salz reagirt, der zweite, dass der Zutritt von Luft oder noch besser die Gegenwart eines Sauerstoffüberträgers die Reaction in ausserordentlicher Weise befördert. Denn hier, genau wie beim Gallocyanin, scheint Sauerstoff zum Verlauf des Prozesses nothwendig zu sein.

Am besten und am schnellsten bildet sich jedoch die Anilinverbindung nach dem oben angezeigten Verfahren: Ein Salz des Naphtolblaus z. B. salpetersaures Salz wird in überschüssigem Anilin während kurzer Zeit zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten scheidet sich ein Brei von grünglänzenden, grossen Krystallen, welche in ihrem Aussehen denjenigen des Gallocyaninanilids sehr ähnlich sind. Sie wurden abgesaugt, gewaschen und aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Der Körper ist sehr wenig löslich in Wasser und etwas mehr in kaltem Alkohol, warmer Alkohol löst ihn hingegen gut auf. Aus der heissen alkoholischen Lösung

erhält man ihn in reinem krystallisirtem Zustand. Es ist aber vortheilhaft, zu derselben einige Tropfen Säure zuzusetzen.

Diese Anilinverbindung zeigt nämlich eine Eigenschaft, die sehr characteristisch ist. Ihre Salze sind im höchsten Grade dissocirbar. Schon beim Verdünnen der Lösungen mit viel Wasser dissociren die Salze, ja sogar beim Filtriren der alkoholischen Lösung zeigt sich am Rande des nassen schön blau gefärbten Papiers ein rother Saum, was nichts anderes ist als die dissocirte Base.

Das Salzsäuresalz wurde der Analyse unterworfen und ergab mir folgende Zahlen, welche auf die Formel $C_{24}H_{20}N_3OCl$ stimmen:

I 0,1985 g Subst. lieferten 0,5200 g Kohlensäure und 0,0970 g Wasser.

II 0,2463 g Subst. lieferten 0,6493 g Kohlensäure und 0,1150 g Wasser.

III 0,2964 g Subst. lieferten 0,0998 g Chlorsilber (nach Carius).

	Berechnet auf	Gefunden		
	$C_{24}H_{20}N_3OCl$	I	II	III
C	71,73	71,45	71,86	—
H	4,98	5,40	5,11	—
Cl	8,81	—	—	8,37

Auf Grund dieser Zahlen lässt sich der Vorgang der Reaction so darstellen:

$$\underset{\text{Naphtolblau}}{C_{18}H_{15}N_2OCl} + C_6H_5NH_2 + O =$$

$$= \underset{\text{Anilinverbindung.}}{C_{24}H_{20}N_3OCl} + H_2O$$

Also in gleicher Weise wie die Bildung von Gallocyaninanilid, verläuft diese unter Austritt eines Moleküls Wasser, und erfordert die Gegenwart von Sauerstoff.

Die Salze der Anilinverbindung sind schön krystallisirte Körper mit mehr oder weniger hellgrünem metallischem Glanz. Geht man von dem Salpetersäuresalz des Naphtolblaus aus, so erhält man ein Salpetersäuresalz des Anilids, welches aus Eisessig oder aus Alkohol sich leicht reinigen lässt. Aus diesem wurde indirect das Salzsäure- und das Schwefelsäuresalz dargestellt, indem man zuerst mit wenig Ammoniak die freie Base des Farbstoffes isolirte und dann in der betreffenden verdünnten Säure wieder auflöste.

Das Salzsäuresalz ist wohl der schönste von diesen Körpern. Es stellt hellgrüne, goldglänzende Tafeln oder Prismen vor, löst sich leicht in Eisessig und verhältnissmässig leichter als die andern Salze in Alkohol. Das Schwefelsäuresalz kommt in zwei Gestalten vor und zwar als saures und als neutrales Salz. Bei der Verdünnung mit Wasser wird die Lösung zuerst rothviolett, dann blau und endlich scheidet sich der Körper als unlösliches Salz aus.

Auf die leichte Dissocirbarkeit der Salze ist schon oben die Aufmerksamkeit gerichtet worden. In der That gelingt es sehr leicht, aus den Lösungen der Salze die freie Base zu isoliren. Dieselbe zeigt die seltene Eigenschaft, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln noch weniger löslich zu sein, als die Salze, was bei derartigen Farbstoffbasen sonst nicht häufig der Fall ist. Wird demnach eine heisse alkoholische Lösung eines Salzes der Anilinverbindung mit einer hinreichenden Menge Ammoniak versetzt, so schlägt die grünblaue Farbe der Lösung in eine rothe um, und es fällt die Base in feinen braunschillernden Nadeln aus. Dieselbe, aus reinem Salz dargestellt und mehrmals mit Alkohol gewaschen, wurde der Analyse unterworfen.

Ich erhielt dabei Zahlen, welche auf eine Formel

$$C_{24}H_{19}N_2O$$

stimmen.

I 0,1921 g Subst. lieferten 0,5550 g Kohlensäure und 0,0993 Wasser.

II 0,2016 g Subst. lieferten 20,8 cm³ Stickstoff bei 23° C. u. einem Drucke von 738 mm Quecksilber.

	Berechnet für $C_{24}H_{19}N_3O$	Gefunden I	Gefunden II
C	78,89 %	78,79 %	—
H	5,20 %	5,70 %	—
N	11,50 %	—	11,28 %

Der Schmelzpunkt der Base liegt bei 274°—275° C. In trockenem Zustande bildet sie ein braunrothes, aus feinen Kryställchen bestehendes Pulver. Selbst bei 180° getrocknet adhärirt sie an den Glaswänden des Gefässes, wahrscheinlich vermöge ihrer stark elektrischen Eigenschaft. Sie ist unlöslich in Wasser, ein wenig löslich im Alkohol, in Aether, in Xylol und in Chloroform.

Diese eben beschriebene Anilinverbindung des Naphtolblaus ist, wie in der Einleitung schon bemerkt, keineswegs eine einzelne in ihrer Art. Jedes aromatische Amin, welches eine primäre oder eine secundäre (in keinem Falle aber eine tertiäre) Amidogruppe besitzt, erzeugt aus dem Meldolablau Farbstoffe, die als analoge des beschriebenen betrachtet werden können.

Diese Reaction erklärt uns verschiedene Thatsachen, von denen man schon längst Kenntniss hat.

Wenn man Nitrosodimethylanilin mit β Naphtol nach der Original-Vorschrift von *R. Meldola* in Eisessig erhitzt, so erhält man zum grössten Theil einen grünblauen Farbstoff, welcher Indigotöne aufweist. Ebenfalls finden sich im Handel verschiedene Marken von Naphtolblau. Die Farbenfabrik *L. Cassella & Co.*, welche seit Jahren den Meldola'schen Farbstoff unter dem Namen von Neublau in den Handel bringt, unterscheidet z. B. Neublau R, Neublau B,

Neublau 2 B, Neublau GB und Neublau G, also eine Reihe von verschiedenen Nuancen, welche vom rothbis zum grünstichigen Blau führen.

Bei Gelegenheit seiner Untersuchung über die Meldolaschen Farbstoffe hat *R. Nietzki* nachgewiesen, dass ein Theil des Nitrosodimethylanilins zu Dimethylparaphenylendiamin reducirt wird. Der Einwirkung des Dimethylparaphenylendiamins auf das gebildete Naphtolblau verdankt der grünblaue Farbstoff seine Entstehung. Er ist ein Homolog der von mir dargestellten grünblauen Anilinverbindung. Die Gemenge dieses Farbstoffes mit violettem Meldolablau entsprechen den verschiedenen Marken des Neublaus. Ich habe bei der Einwirkung einiger Basen auf Meldolablau wiederum die Thatsache constatirt, dass die Basen nicht als Salze auf Farbstoff reagiren.

Es ist dies eine Beobachtung, welche einige Vorgänge erklärt. Es ist z. B. bekannt, dass man, um die Entstehung des grünblauen Farbstoffes zu vermeiden, etwas Chlorzink und Salzsäure zu dem Reactionsgemisch zusetzt. Das Dimethylparaphenylendiamin wird dadurch wahrscheinlich als Salz oder Doppelsalz gebunden und ist meiner Ansicht nach nicht mehr im Stande, auf das sich bildende Meldolablau reagiren zu können.

Das Gegentheil dieses Vorgangs mag vielleicht die von *Witt* entdeckte Bildung von grünblauem Farbstoff bei dem Zusatz von Kalihydrat zu frisch gebildetem Naphtolblau unter gleichzeitigem Erwärmen sein.

Nach den Angaben *Witt's* besitzt in der That der von ihm so entdeckte Körper (welchen er „Cyanamin“ benennt) die Zusammensetzung von einem Additionsproduct von Dimethylparaphenylendiamin und Naphtolblau weniger zwei Wasserstoffatomen.

* * *

Wir sind also in Gegenwart einer Classe von Körpern, welche durch Einwirkung von aromatischen Basen auf Naphtolblau entstehen. Um die Frage ihrer Constitution zu beantworten, sind aber bis jetzt nur folgende Thatsachen bekannt:

1) Das Amin greift mit der Amidogruppe in die Molekel des Farbstoffes ein, weil keine freie Amidogruppe in der Anilingruppe vorhanden ist, und nur solche Amine reagiren, die nicht tertiär substituirt sind.
2) Beim Eingreifen wird Wasser gebildet; die Verbindung enthält zwei Wasserstoffatome weniger als ein Additionsproduct, also tritt das Anilin in eine Stellung ein, die von einem Wasserstoffatom schon besetzt ist. Mit andern Worten: Sie addirt sich nicht an der Methylammoniumgruppe (wie *Schlarb*[1]) behauptet), und auch nicht am Stickstoff (unter Lösung der doppelten Bindung) wie ebenfalls schon behauptet worden ist.

So bestimmt man ein Urtheil über die Art des Eingreifens des Aminrestes in die Molekel des Farbstoffes geben kann, so wenig ist es bis jetzt möglich zu sagen, welche Stellung die neu eingetretene Gruppirung einnimmt, welche Orientirung sie auf das Gleichgewicht der Molekel ausübt und welche Rolle ihr in chemischer Hinsicht zukommt.

Es sind zwei Arbeiten über diesen Gegenstand veröffentlicht worden. Die erste und bedeutendste ist die schon erwähnte von *Witt* über das „Cyanamin", welche im Sommer 1890 in den Heften der Berliner Berichte erschien; die zweite ist eine Mittheilung von Dr. *C. Ch. Schlarb*, Chemiker bei Cassella & Co., und ist bereits im verflossenen Herbst in der Chemiker-Zeitung veröffentlicht worden.

Ich will kurz die Resultate dieser zwei Untersuchungen erwähnen.

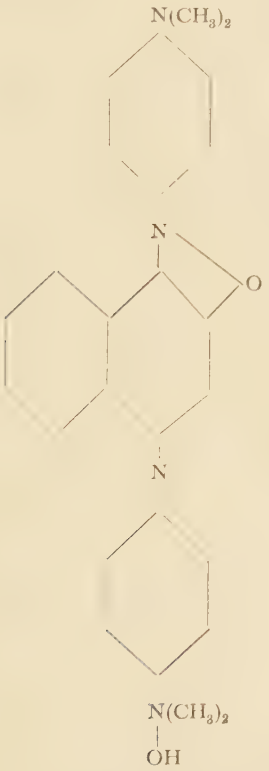
[1]) Chemiker-Zeitung XV. 1891. 72—74.

O. N. Witt beobachtet die Bildung eines grünblauen Farbstoffes beim Zusatz von Kalihydrat zu der Meldolaschen Reaction von Nitrosodimethylanilin auf β Naphtol. Es isolirt den Körper als Salzsäuresalz und als Base. Die Base ist schwer löslich, lässt sich aus Chloroform krystallisirt erhalten.

Die Analyse davon stimmt auf die Formel

$$C_{26}H_{26}N_4O_2.$$

Witt ertheilt diesem Körper die Constitution:



und nimmt an, dass bei der Bildung des Farbstoffes ein zweites Molekül Nitrosodimethylanilin in den Kern des Naphtalinrestes, und zwar in Parastellung zu dem Stick-

stoff der Oxazingruppe, unter gleichzeitigem Auftreten einer Indaminbindung eintrete.

Witt spricht den Satz aus, dass das „Cyanamin“ zu einer neuen Classe von Körpern gehören muss. In der That lässt sich die von ihm ertheilte Constitution schwer mit derjenigen von andern bekannten Körpern in Zusammenhang bringen. Dass aber das Cyanamin durch Einwirkung von Dimethylparaphenylendiamin auf Naphtolblau als spezieller Fall einer allgemeinen Reaction entstanden sein kann, wird in der Abhandlung Witt's nicht gesagt, sondern es ist nur von der Einwirkung eines zweiten Moleküls Nitrosodimethylanilin auf das gebildete Naphtolblau die Rede.

Erst [1]) in der Mittheilung *Schlarb's* wird für das erste Mal die Einwirkung der Amine der Benzol- und der Methanreihe auf Naphtolblau von dem Gesichtspunkt einer allgemeinen Reaction aus betrachtet.

Von der längst bekannten Thatsache ausgehend, dass das technische Neublau in verschiedenen Nuancen vorkommt, nimmt er die Gegenwart zweier bestimmter Farbstoffe an, und gelingt es ihm zu beweisen, dass ausser dem violetten, von *Vietzki* untersuchten Dimethylammoniumnaphtophenoxazimchlorid ein grünblaues, wenig lösliches Nebenproduct entsteht, welches nichts anderes als das Einwirkungsproduct des in Freiheit gesetzten Paraphenylendiamins auf das Meldola'sche Violett ist.

Nach Feststellung dieser Thatsache wiederholte er die Reaction mit den meisten Aminen der Benzolreihe und mit einigen der Methanreihe, und erhält Derivate aus

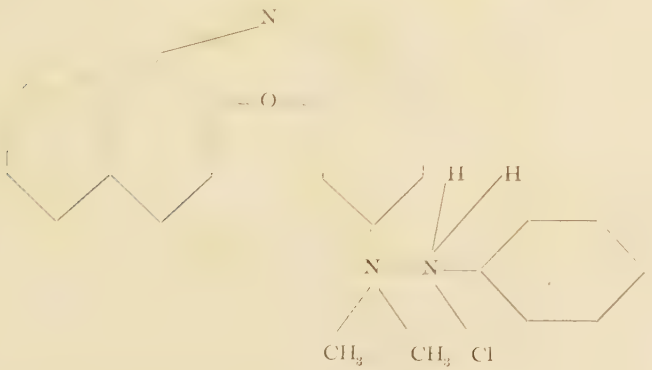
Anilin
o - Toluidin
p - Toluidin
m - Phenylendiamin
p - Phenylendiamin
m - Toluylendiamin

[1]) Chemiker-Zeitung 1891. 72—74.

p - Amidodimethylamin
α - Naphtylamin
β - Naphtylamin
Aethylanilin
Ammoniak
Dimethylamin
Diäthylamin [1]).

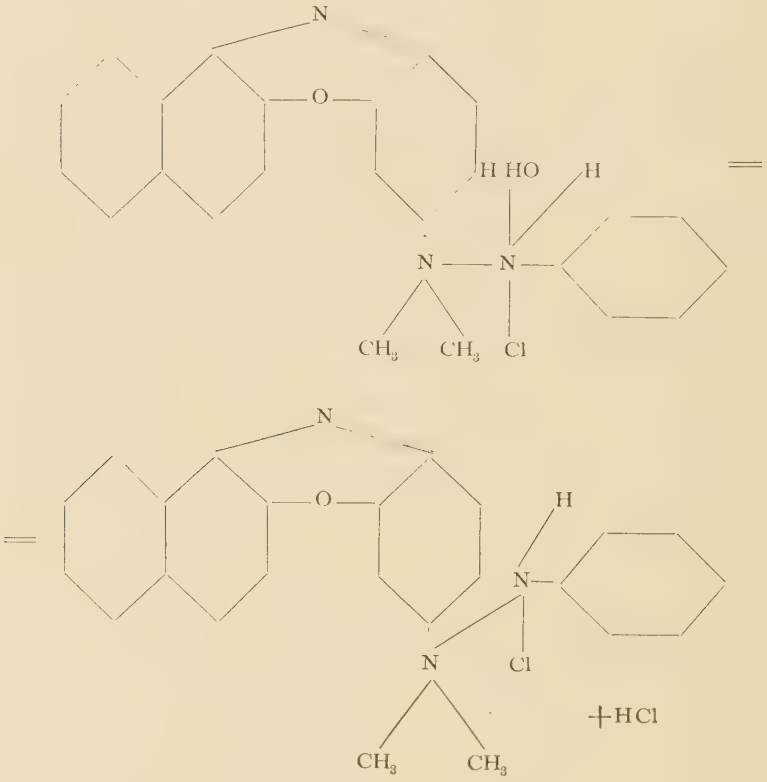
Die Untersuchung *Schlarb's* ist aber nur in technischer Richtung verfolgt worden. So veröffentlicht er keine Analyse von den von ihm dargestellten Körpern. Aus seiner Mittheilung ergeben sich aber die selben zwei Thatsachen, die ich bei der Einwirkung von Anilin auf Gallocyanin, auf Prune und auf Meldolablau beobachtet habe und zwar dass die Gegenwart von Sauerstoff die Reaction befördert, und dass nur solche Basen reagiren, die eine freie oder nur secundär substituirte Amidogruppe besitzen. Die leichte Dissocirbarkeit der Salze ist ihm auch aufgefallen, und von dieser ausgehend, versucht er die geschwächte Basicität der Molekel durch folgende Auffassung zu erklären:

Die Molekel des Amins, beispielsweise des Anilins addirt sich zum Chlor der Dimethylammoniumgruppe in dem Meldolablau:



[1]) Siehe Nota III Anhang.

Eine einfache Addition würde aber nicht die Gegenwart von Sauerstoff erheischen. Um diese Formel mit der beobachteten Oxydationserscheinung in Einklang zu bringen, nimmt er an, dass der Sauerstoff sich zuerst in Form von Hydroxyl an die Imidgruppe anlagert, und dass in zweitem Vorgang unter Wasserspaltung eine innere Condensation stattfindet.



Es ist leicht zu ersehen, dass solche Formeln keineswegs einen befriedigenden Aufschluss über die Constitution dieser Körper liefern können.

Es ist mir durch eine Synthese gelungen, die Constitution dieser Körper in einfacher Weise zu erklären. Das-

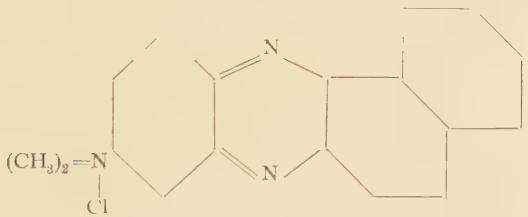
selbe Product, welches ich durch Einwirkung von Anilin auf Meldolablau erhalten hatte, bildet sich bei der Einwirkung von Nitrosodimethylmetamidophenol auf Phenyl α Naphtylamin.

* * *

Wir wissen, dass Oxazime stets dort entstehen, wo sich Nitrosodimethylanilin oder Chinondichlordiimid in der Weise mit Phenolen und Naphtolen vereinigen können, dass das Stickstoffatom der Nitrosogruppe sich in Orthostellung zur Hydroxylgruppe befindet.

In dieser Weise entstehen Oxazime aus β Naphtol, aus Gallussäure, aus 2—7 Dioxynaphtalin.

Die Bildung des Oxazinrings verläuft in der Art, dass durch Oxydation, unter Austritt zweier Wasserstoffatome, der Sauerstoff des Hydroxyls, welches sich im Kern des Phenols findet, in den Kern des Nitrosokörpers eingreift. Die Art und Weise dieses Vorganges ist gerade dieselbe, durch welche aus Nitrosodimethylanilin und β Naphtylamin das Dimethylamidonaphtophenazin



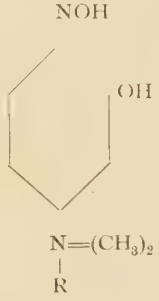
entsteht.

Es ist aber im Jahre 1888 die Darstellung eines Körpers patentirt worden, welcher in demselben Kern und in Orthostellung zu der Nitrosogruppe das Hydroxyl enthält.

Es ist dies das von der Badischen Anilin- und Sodafabrik patentirte Nitrosoderivat des Dimethylmetaamidophenols. Seine Darstellungsweise wird im Patent beschrieben.

R. Möhlau hat neuerdings dieselbe in den Berliner Berichten veröffentlicht[1]).

Das Nitrosodimethylmetaamidophenol besitzt die Constitution:



Mit *α* Naphtylamin und Dimethyl- oder Diäthyl-*α*-Naphtylamin während einiger Zeit in Eisessig erhitzt, verbindet es sich zu einem Farbstoff, dem sogen. „Nilblau", welches seiner ausserordentlich schönen, rein grünlichblauen Nuance wegen in der Seiden- und Baumwollfärberei Aufnahme gefunden hat.

Es kann hier von einer Reaction der Amidogruppe nicht die Rede sein, denn tertiär substituirte Amine reagiren in derselben Weise wie die primären.

* * *

Molekulare Mengen von frisch dargestelltem Nitrosodimethylmetaamidophenol und von Phenyl *α* Naphtylamin wurden zusammen in alkoholischer Lösung zwei bis drei Stunden lang mit Rückflusskühler am Wasserbade erwärmt. Nach kurzer Zeit wird die braune Färbung zu einer grünen und nach und nach zu einer rein tiefblauen. Das Ende der Reaction wird hier auch wie bei der Darstellung des Meldolablaus durch das Betupfen eines Streifens Fliesspapier constatirt, wobei die gelbe Färbung der Nitrosoverbindung sich nicht mehr am Rande zeigen soll.

[1]) R. Möhlau. B. XXV. 1055.

Ist die Reaction beendigt, so setzt man etwas Salzsäure zu und lässt einige Zeit stehen. Es scheiden sich beim Erkalten lange, goldglänzende Nadeln eines Körpers aus, der seinem Aussehen nach mit dem Einwirkungsproduct von Anilin auf Meldolablau auffallende Aehnlichkeit hat. Die Reinigung wird hier durch Auflösen in heissem Alkohol, heisses Filtriren und Zusetzen einiger Tropfen Salzsäure vorgenommen. Es fällt sofort beim Filtriren der alkoholischen Lösung derselbe rothe Rand auf, welcher von der Dissociation des Salzes verursacht wird.

Die Wichtigkeit der Identität dieses so dargestellten Körpers mit dem Naphtolblauderivat liegt auf der Hand, denn aus einer derartigen Reaction wird nicht bloss die Constitution letzteres Körpers, sondern auch das Verhalten von Nitrosodimethylmetaamidophenol zu aromatischen Aminen aufgeklärt.

Eine Chlorbestimmung des Salzsäuresalzes ergab mir in der That folgende Zahlen:

0,1704 g Subst. lieferten 0,0589 g Chlorsilber, welche auf die Formel $C_{24}H_{20}N_2OCl$ stimmen.

	Berechnet auf $C_{24}H_{20}NOCl$	Gefunden
Cl	8,81	8,70

Die Salze entsprechen in jeder Beziehung denjenigen des Meldolablauanilids. Sie lösen sich sehr wenig in Wasser und in kaltem Alkohol, hingegen mit Leichtigkeit in heissem Alkohol. Durch Verdünnen der Lösungen mit Wasser werden dieselben dissocirt.

Ammoniak fällt aus der heissen alkoholischen Lösung der Salze die freie Base in krystallinischem Zustand aus. Die Base bildet braunrothe Kryställchen, welche sich in den meisten Lösungsmitteln schwer lösen; ist hingegen in Aether, Xylol und Chloroform etwas löslich.

Die Analyse derselben ergab mir folgende Zahlen, die meiner Erwartung entsprechend auf die Formel

$$C_{24}H_{19}N_3O$$

stimmen:

I 0,2355 g Subst. lieferten 0,6821 g Kohlensäure und 0,1186 g Wasser.

II 0,1839 g Subst. lieferten 0,5303 g Kohlensäure und 0,0967 g Wasser.

III 0,1777 g Subst. lieferten 18,4 cm³ Stickstoff bei 20° C. u. einem Druck von 741 mm Quecksilber.

	Berechnet auf	Gefunden		
	$C_{24}H_{19}N_3O$	I	II	III
C	78,89 %	78,98 %	78,63 %	—
H	5,20 %	5,58 %	5,22 %	—
N	11,50 %	—	—	11,45 %

Der Schmelzpunkt der Base liegt bei 274° C.!

Die zwei Körper sind entschieden identisch und das geht aus jeder Beobachtung hervor. Jedoch habe ich das optische Verhalten der zwei Körper vergleichen wollen.

Herr Professor *E. Hagenbach*, Vorsteher der Physikalischen Anstalt im Bernoullianum, hatte die Güte, mich zu diesem Behufe mit seinem bewährten Rathe zu unterstützen.

Zum Zweck der Untersuchung hatte ich mir genaue, kaltgesättigte Lösungen des salzsauren Salzes der beiden Substanzen dargestellt. Diese Farbstoffe besitzen jedoch ein so starkes Absorptionsvermögen, dass es zweckmässig wurde, zur genauen und scharfen Beobachtung eine weitere Verdünnung derselben vorzunehmen.

Die Fraunhofer'schen Linien lagen auf der beleuchteten Seite bei folgenden Zahlen:

A	a	B	C	D	E	b	F	G	H_1	H_2
154	162	169	177	198	226	231	251,5	302	347	353

Wenn ich mit α die Lösung der aus Meldolablau dargestellten Körper, und mit β die Lösung des neu synthetisch erhaltenen bezeichne, so wird das Sonnenlicht von der Lösung α stark zwischen 157 und 237, und wieder von 257 ab nach der violetten Seite des Spectrums hin absorbirt. Die rothen und ein Theil der blauen Strahlen werden durchgelassen, die Linien A und F sind scharf sichtbar. Nebenbei auch a und b.

Ganz dasselbe Spectrum zeigt die Lösung β und die bei ihr beobachtete Lage der Absorptionsstreifen stimmt ganz genau mit derjenigen der Lösung α. Und zwar findet hier wiederum zwischen 157 und 237 und von 257 abwärts dieselbe bei der Lösung α beobachtete Absorption statt.

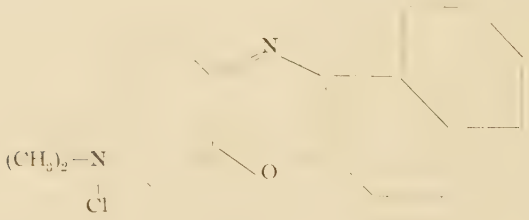
Bei stärkerer Verdünnung und engerem Spalt ist das optische Verhalten der Lösung noch interessanter, nämlich bei einer noch so starken Verdünnung, bei der die blaue Farbe kaum mit blossem Auge zu unterscheiden, ist die Absorption eine bedeutende. Diese Eigenschaft kommt übrigens vielen Farbstoffen zu. In diesem Falle sind es die gelben und die violetten Strahlen des Sonnenlichtes, welche von Spuren des Farbstoffes in der Lösung absorbirt werden.

Die Zahlen, welche ich bei verschiedener Enge des Spaltes erhalten habe, sind für beide Lösungen stets dieselben. Sehr characteristisch in allen den gemachten Beobachtungen ist die Thatsache, dass genau bei 167 stets der centrale Absorptionsstreifen anfängt, characteristisch ist auch die Sichtbarkeit der Linien A, a, F, b. Bei ganz starker Verdünnung findet starke Absorption von 167—205 statt. Auf der violetten Seite ist in diesem Falle das Spectrum bis zur Linie H sichtbar. Ein derartiges Spectrum kann vielleicht nur mit demjenigen des Methylgrüns (als pikrins. Salz) verglichen werden. Denn wenn z. B. Anilinblau, Cyanin und Methylenblau auch die orange, gelben und grünen Strahlen des Spectrums absorbiren, so lassen sie doch die blauen und die violetten völlig durchgehen.

* *
*

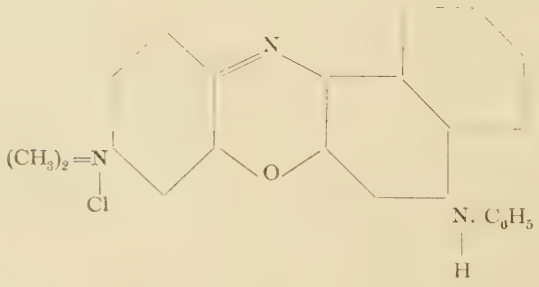
Es seien die uns zur Kenntniss gewordenen Thatsachen einigen Betrachtungen unterzogen.

Wenn das Einwirkungsproduct von Nitrosodimethylmetaamidophenol auf Phenyl-*α*-naphtylamin mit dem Einwirkungsproduct von Anilin auf Meldola'sches Naphtolblau identisch ist, so steht die Constitution des ersten Productes offenbar mit derjenigen des Naphtolblaus in directer Beziehung, oder in andern Worten: Nitrosodimethylmetaamidophenol erzeugt aus Phenyl-*α*-naphtylamin ein Phenylamidoderivat des Dimethylammoniumnaphtophenoxazims. Legen wir die von *Vietzki* angegebene Formel des Naphtolblaus zu Grunde,



so darf man aus dem allgemeinen Verhalten der Naphtalinderivate schliessen, dass die phenilirte Amidogruppe, die sich in *α* befindet, die para - Stellung zu dem Stickstoff des Chinonimidrestes, welcher ebenfalls in eine *α* Stellung eingreift, einnehmen wird.

Demnach kommt dem Anilinderivat des Meldolablaus die Formel



zu. Sie entspricht allen bis jetzt zur Kenntniss gekommenen Thatsachen, und stimmt auf die gefundene Zusammensetzung

$$C_{24}H_{20}N_3OCl.$$

Sie zeigt, dass keine freie Amidogruppe in der Molekel vorhanden ist, und dass die Amine mit einem Wasserstoff der Amidogruppe unter gleichzeitigem Austritt von Wasser eingreifen. Aus derselben ist auch die Möglichkeit ausgeschlossen, dass tertiär substituirte Amine in gleicher Weise wie z. B. Anilin reagiren.

Die leichte Dissocirbarkeit der Salze lässt sich ohne jegliche Schwierigkeit durch die grössere Basicität der Molekel erklären.

Ich will aber hier erinnern, dass schon *O. N. Witt* in der von ihm dem Cyanamin ertheilten Formel:

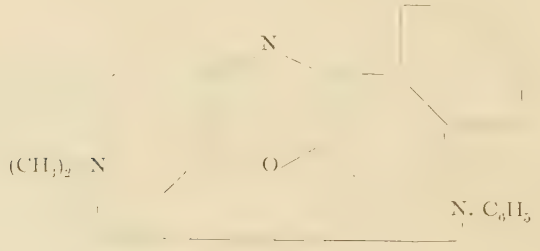
ebenfalls eine der Thatsache nahe liegende Hypothese gemacht hatte, indem er annahm, dass die zweite Molekel des Nitrosodimethylanilins in den Kern des Naphtalinrestes, und zwar in para-Stellung zu dem Stickstoff der Oxazingruppe eintrete.

Allerdings hat *Witt* die Entstehung einer Indaminbindung an derselben Stelle für wahrscheinlich gehalten und musste wegen der ungeraden Zahl der Wasserstoffatome die Lösung und die Verlegung des Oxazinringes annehmen. Die Analyse der freien Base der Anilinverbindung des Naphtolblaus ergab mir für dieselbe die Zusammensetzung

$$C_{24}H_{19}N_3O \text{ und nicht } C_{24}H_{20}N_3O.OH$$

welche dem Salzsäuresalz $C_{24}H_{20}N_3O.Cl$ entspricht.

Es tritt also eine Anhydridbildung und eine Bindung zwischen dem Hydroxyl der Dimethylammoniumgruppe und dem freien Wasserstoffatom der Phenylamidogruppe auf. Unter dieser Voraussetzung besitzt die Base die Constitution:



Muscarin.

Dieser Farbstoff ist im Jahre 1885 von *J. Annaheim* entdeckt und von der Firma *Durand & Huguenin* in den Handel gebracht worden. Er ist das Einwirkungsproduct von Nitrosodimethylanilin auf 2. 7. Dioxynaphtalin

und seine Bildung geschieht höchst wahrscheinlich in derselben Weise wie diejenige von Naphtolblau aus Nitrosodimethylanilin und β Naphtol. In den meisten neueren Werken über Farbstoffe findet er unter den Oxazinen Erwähnung.

Eine Untersuchung und eine Analyse desselben ist aber meines Wissens noch nicht veröffentlicht worden.

Sei es mir gestattet, kurz über seine Bildungsweise und seine Reactionen zu berichten.

Die Bildung von Muscarin geschieht wie diejenige von Meldolablau, wenn man molekulare Mengen vom Nitrosokörper und vom Naphtol in alkoholischer Lösung bei gelinder Temperatur einige Zeit erwärmt. In verdünnter Lösung verläuft die Reaction am ruhigsten und am besten. Die Umsetzung ist eine vollkommene, wenn die Färbung eine reinblaue geworden ist, und die letzten Spuren vom Nitrosokörper verschwunden sind. Auf Zusatz von Salzsäure fällt nach einigem Stehen das Salzsäuresalz in kleinen Nädelchen aus. Dasselbe wird aus heissem Alkohol oder aus Eisessig umkrystallisirt. Die Analyse des salzsauren Salzes führte zu folgenden Zahlen, welche auf die Formel $C_{18} H_{15} N_2 O_2 Cl$ stimmen:

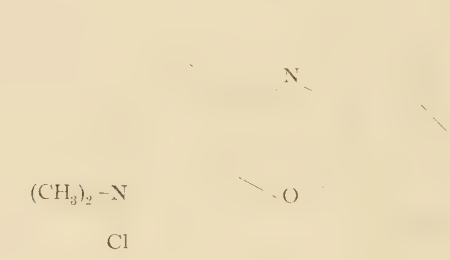
I 0,2217 g Subst. lieferten 0,5366 g Kohlensäure und 0,1100 g Wasser.

II 0,1800 g Subst. lieferten 14,2 cm³ Stickstoff bei einer Temperatur von 23° C. und einem Druck von 740 mm Quecksilber.

III 0,1442 g Subst. lieferten 0,0663 g Chlorsilber.

	Berechnet für	Gefunden		
	$C_{18}H_{15}N_2O_2Cl$	I	II	III
C	66,15 %	65,32 %	—	—
H	4,58 %	5,56 %	—	—
N	8,57 %	—	8,73 %	—
Cl	10,90 %	—	—	11,37 %

Folgende Structurformel entspricht diesen Analysenzahlen:



Sie ist übrigens schon in verschiedenen Werken als wahrscheinlich angegeben worden.

Das Muscarin liefert beim Erhitzen für kurze Zeit mit essigsaurem Anhydrid in Gegenwart von essigsaurem Natron eine in Wasser unlösliche Acetylverbindung, welche sich durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Alkohol und Eisessig in gelbe, goldglänzende Nadeln erhalten lässt.

Es bildet in reinem Zustande kleine Prismen von metallischem Reflex, welche sich schwer in kaltem, leicht in kochendem Wasser mit blauvioletter Farbe lösen.

Salzsäure scheidet aus der wässerigen Lösung einen blauvioletten Niederschlag ab. Natronlauge färbt die wässerige Lösung gelbbraun; in concentrirter Schwefelsäure löst sich

der Farbstoff mit blaugrüner Farbe; beim Verdünnen mit Wasser wird die Lösung erst blau, dann violett, schliesslich scheidet sich ein violetter Niederschlag ab.

Das Muscarin färbt mit Tannin und Brechweinstein gebeizte Baumwolle blau.[1])

Einwirkung von Anilin auf Muscarin.

In derselben Weise wie Gallocyanin, Prune, Meldolablau mit Anilin eine Verbindung eingehen, so liefert das Muscarin unter den schon beobachteten Bedingungen einen krystallisirten Körper, welcher sehr leicht aus heissem Alkohol rein zu erhalten ist. Er bildet sehr hübsche, lange, bronzeglänzende, seidenartige Nadeln, welche sich verhältnissmässig leichter als die bis jetzt vorgekommenen Anilinverbindungen in Wasser und in Alkohol lösen.

Die Analyse vom Salzsäuresalz ergab mir Zahlen, die mit ziemlicher Schärfe auf die Formel

$$C_{24}H_{20}N_3O_2Cl$$

stimmen.

I 0,0916 g Subst. lieferten 0,2322 g Kohlensäure und 0.0465 g Wasser.

II 0,1045 g Subst. lieferten 13,1 cm³ Stickstoff bei 23° C. und einem Druck von 740,5 mm Quecksilber.

III 0,1800 g Subst. lieferten 0,0612 g Chlorsilber (nach Carius).

	Berechnet auf $C_{24}H_{20}N_3O_2Cl$	Gefunden I	II	III
C	69,15 %	69,14 %	—	—
H	4,79 %	5,16 %	—	—
N	10,05 %	—	10,30 %	—
Cl	8,50 %	—	—	8,41 %

[1]) Schultz. Theerf. II. 721.

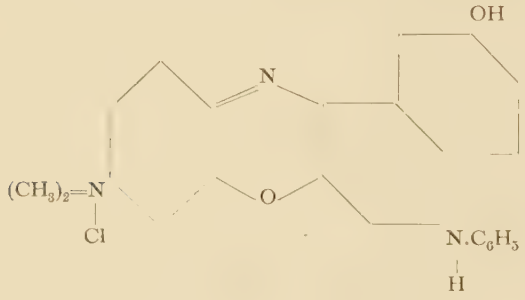
Wie leicht ersichtlich, verhält sich das Muscarin zu Anilin in derselben Weise wie das Naphtolblau.

Die Reaction lässt sich mit folgendem Schema ausdrücken:

$$\underset{\text{Muscarin}}{C_{18}H_{15}N_2O_2Cl} + C_6H_5NH_2 + O =$$

$$\underset{\text{Anilinverbindung}}{C_{24}H_{20}N_3O_2Cl} + H_2O$$

und dem Anilinderivat des Muscarins kommt die Formel:



zu.

Die Salze dieses Körpers sind auch sehr leicht dissocirbar. Ammoniak fällt aus den alkoholischen Lösungen derselben die freie Base in braunen mikroskopischen Kryställchen. Die leichte Dissocirbarkeit der Salze ist auch der Grund, dass sie nicht als Farbstoffe brauchbar sind. Sie färben mit Tannin gebeizte Baumwolle grünblau. Schwefelsäure löst sie mit gelber Farbe; beim Verdünnen mit Wasser fällt zuerst ein violettes, mehrsäuriges Salz, dann das blaue einsäurige aus.

Weder die Anilinverbindung, noch Derivate anderer Basen haben bis jetzt technische Verwendung gefunden.

Allgemeine Betrachtungen.

Die Constitution des Nilblaus.

Aus der Beobachtung, dass bei der Einwirkung von Nitrosodimethylmetaamidophenol auf Phenyl-*α*-naphtylamin derselbe Körper sich gebildet hatte, welcher durch Einwirkung von Anilin auf Meldolablau entsteht, darf man schliessen, dass Nitrosodimethylmetaamidophenol aus *α* Naphtylamin einen Körper erzeugen wird, welcher auch den Oxazinring enthält, und ebenfalls zu den Oxazimen gehören muss.

Dieser Körper ist ein schöner grünblauer Farbstoff, führt den Namen „Nilblau“ und ist im Jahre 1888 von *Th. Reissig* entdeckt worden. Ueber denselben liegt bis jetzt noch keine Litteratur vor, als eine Patentschrift der Badischen Anilin- und Sodafabrik[1]) und kurze Angaben in: *Friedländer*, Fortschritte der Theerfarbenfabrikation, Band II.

Dieser Farbstoff[2]) verdankt seine Entstehung der Einführung eines neuen Ausgangsproductes: des Dimethylmetaamidophenols (zuerst zur Darstellung des Rhodamins angewandt). Durch Einwirkung salpetriger Säure in der Kälte entsteht aus demselben eine Nitrosoverbindung, welche mit *α* Naphtylamin- oder Alkylderivaten desselben einige Zeit in Eisessig erhitzt blaue Farbstoffe bildet. Zur Darstellung des Farbstoffes werden nach der patentirten Vorschrift 10 Th. salzsaures *α* Naphtylamin, 40 Th. Eisessig und 20 Th. Wasser auf 60° C. erhitzt. Zu dieser Mischung unter beständigem Rühren setzt man dann 10 Th. salzs. Nitrosodi-

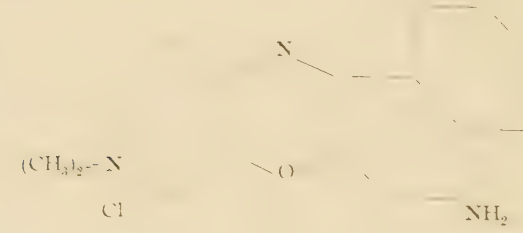
[1]) D. R. P. No. 45268 vom 28. Febr. 1888.

[2]) *Friedländer* eve. cit.

äthylmetaamidophenol hinzu und steigert die Temperatur auf 100° C. Nachdem ein Farbenumschlag nach Blau sich vollzogen hat, erwärmt man die Mischung noch weitere drei Stunden auf 100° C., lässt dann abkühlen und mischt sie mit 25 Th. Wasser. Der ausgeschiedene blaue Farbstoff wird dann filtrirt, mit 100 Th. Wasser ausgekocht und nach dem Abkühlen der Mischung bis auf 60° C. von Neuem filtrirt, gepresst und bei 50°—60° C. getrocknet. Man erhält so ein grünes, lebhaft bronceglänzendes Krystallpulver des salzsauren Salzes, welches wegen seiner Schwerlöslichkeit in Wasser in das Sulfat übergeführt wird. Bei Anwendung von freiem Naphtylamin an Stelle seines salzsauren Salzes ist die Farbstoffbildung weniger glatt und reichlich.

In ähnlicher Weise verfährt man zur Darstellung des Monoäthyl- und des Diäthylderivates desselben.

Nach der Voraussetzung, dass Nitrosodimethyl-m-amidophenol mit *α* Naphtylamin in derselben Weise wie mit Phenyl-*α*-Naphtilamin reagirt, kommt dem Nilblau folgende Constitution zu:



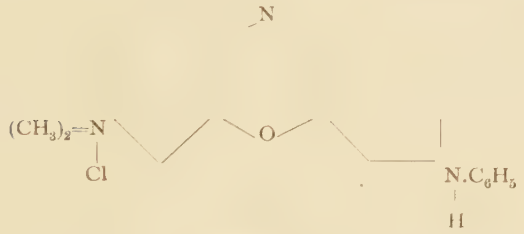
Ich erhielt in der That aus Meldolablau und Dimethylamin ganz dasselbe Product, welches aus Dimethyl-*α*-Naphtylamin sich darstellen lässt.

Das Nilblau färbt auf Wolle, Seide und gebeizte Baumwolle ein ausserordentlich klares, etwas grünstichiges Blau.

Schwefelsäure löst es mit gelber Farbe auf. Bei der Verdünnung fällt das einsäurige Salz mit blauer Farbe aus.

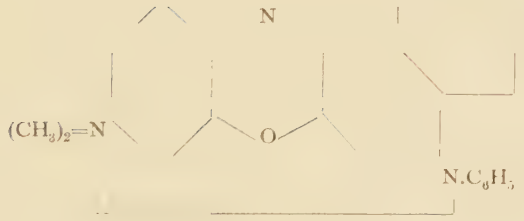
* * * *

Ich habe der Anilinverbindung des Naphtolblaus folgende Structurformeln zugeschrieben :



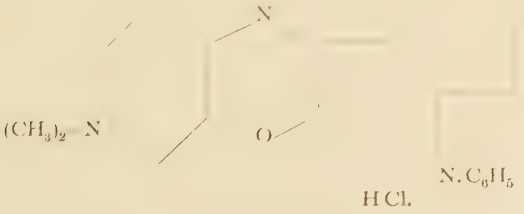
„Salzs. Salz“.

und



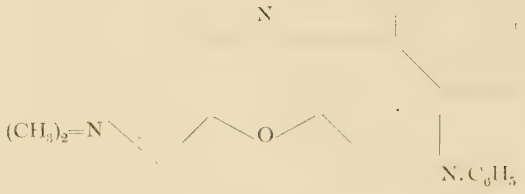
„Base“.

Nach meiner Auffassung ist also der erste dieser Körper ein Chlorid einer Ammoniumbase, und nicht ein salzs. Salz. Folgende Structurformeln würden aber ebenso gut den Thatsachen entsprechen.



„Salzs. Salz“.

und



„Base“.

Diese letzte Anschauung findet eine Stütze in einer Darstellungsweise des Nilblaus, die seit kurzer Zeit entdeckt worden ist, und welche darin besteht, dass man aus dem $\alpha_1 \alpha_2$ Naphtylendiamin die Imidverbindung darstellt und diese mit Dimethylmetaamidophenol gemeinsam oxydirt.

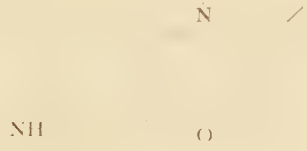
In diesem Falle befindet sich offenbar die Chinonbildung im Kerne des Naphtalins, und man muss annehmen, dass das zweifach methylirte Nilblau eine Chlorammoniumgruppe im Naphtalinkern enthält.

Es ist aber andererseits darauf Acht zu geben, dass im Meldolablau die Chinonbindung nothwendigerweise im Kern der Nitrosoverbindung sich befinden muss. Es kann daher angenommen werden, dass bei der Behandlung mit Anilin die Bindung in den Kern des Naphtalins sich verlegt. Die daraus entstehende Verbindung müsste dann als salzs. Salz angesehen werden. Diese Art der Auffassung vermag in der That folgendes aufzuklären: wir wissen dass das Nilblau bei weitem widerstandsfähiger ist als das Anilinderivat des Naphtolblaus, welches schon in seinen alkoholischen Lösungen durch Wasser dissocirt wird; die Gegenwart eines Phenylrestes in der Amidogruppe würde allein nicht diesen Unterschied im Verhalten bewirken. Es ist daher die Annahme wahrscheinlich, dass das Nilblau das Chlorid einer Ammoniumbase, das Anilinproduct hingegen ein einfaches salzs. Salz sei. Wie oben bemerkt, steht dieses in scheinbarem Widerspruch mit der Bildung des phenilirten

Nilblaus aus Meldolablau und aus Phenyl-α-naphtylamin $C_6H_5NHC_{10}H_7$. Es liegen vielleicht Tantomeriefälle vor, wie bei Chinonimidfarbstoffen schon beobachtet worden ist.

* * *

Ich will noch am Schlusse bemerken, dass es mir bis jetzt nicht geglückt ist, das entsprechende Phenylderivat des Nilblaus



welches als der einfachste Repräsentant dieser von mir untersuchten Classen anzusehen ist, darzustellen.

Ich erhielt allerdings einen blauen Farbstoff bei der Einwirkung von Chinondichlordiimid auf Dimethyl-m-amidophenol; ebenso bei der Oxydation von Para-phenylendiamin mit Dimethyl-m-amidophenol. Ebenfalls aus Nitrosodimethylanilin und Dimethyl-m-amidophenol erhielt ich einen grünblauen Körper, welcher dem Methylenblau entsprechen könnte. Allerdings müssen hier keine molekularen Verhältnisse genommen werden, weil in diesem letztern Falle ein grünschwarzer Farbstoff entsteht.[1]) Diese Versuche werden fortgesetzt.

[1]) D. R. P. N. 55059 v. 12. Juli 1889 (Bindschedler).

Zusammenstellung der Resultate.

I.

1) Die Körper, welche das Chromophor

NH

enthalten, werden als Azime, resp. Oxazime (Gallocyanin, Prune, Delphinblau, Naphtolblau, Muscarin, Nilblau, Cyanamin) und die entsprechenden schwefelhaltigen Derivate (Thionin, Methylenblau etc.) als Thioazime bezeichnet.

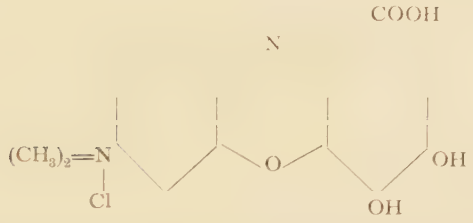
2) Die Körper, welche das Chromophor:

O

enthalten, werden als Azone bezeichnet (Resorufin, Orcirufin, Resorufamin, Orcirufamin etc.). Als Thioazone bezeichnet man die schwefelhaltigen Derivate (z. B. das Methylenviolett).

II.

3) Bei der Einwirkung von Anilin auf Gallocyanin

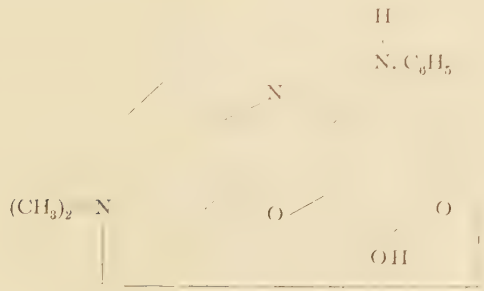


wird die Carboxylgruppe unter Kohlensäureentwicklung abgespaltet.

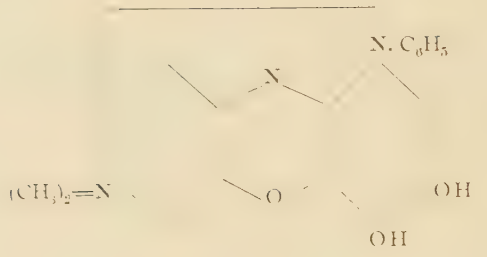
4) Es wird durch einen Versuch bewiesen, dass die Einwirkung von Anilin auf Gallocyanin unter Sauerstoffabsorption geschieht: es werden zwei Wasserstoffatome als Wasser abgespaltet.

5) Ortho- und para-Toluidin, m-Xylidin, p-Phenylendiamin, Dimethyl-p-phenylendiamin etc. als freie Basen verhalten sich wie Anilin. Dimethylanilin, Dimethylnaphtylamin und überhaupt tertiär substituirte Amine vermögen hingegen nicht auf Gallocyanin zu reagiren.

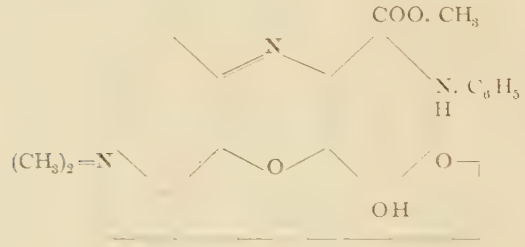
6) Für die Anilinverbindung des Gallocyanins wird eine solche Constitutionsformel aufgestellt und begründet:



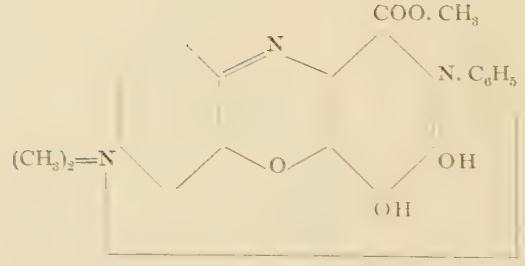
oder auch:



7) Der Methyläther des Gallocyanins (Prune) verbindet sich mit Aminen in derselben Weise und unter denselben Bedingungen wie das Gallocyanin selbst. Die Constitution seiner Anilinverbindung mag in einer der zwei Formeln Ausdruck finden:

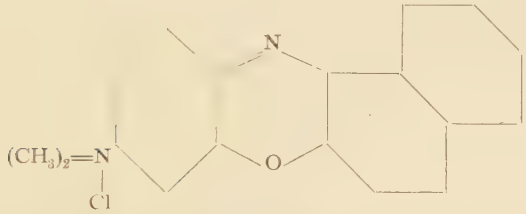


oder auch:



III.

8) Durch Erwärmen von Meldolablau



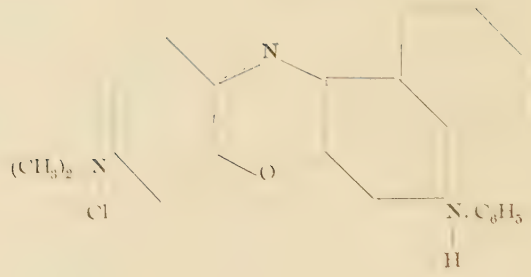
in Anilin ist eine schön krystallisirte Verbindung $C_{24}H_{20}N_3OCl$ erhalten worden.

9) Ganz analoge Verbindungen werden aus aromatischen Basen, welche eine freie oder eine secundär substituirte Amidogruppe aufweisen, dargestellt. Es kommen hier dieselben Bedingungen zur Geltung, die bei der Darstellung der Anilinverbindung des Gallocyanins schon besprochen worden sind.

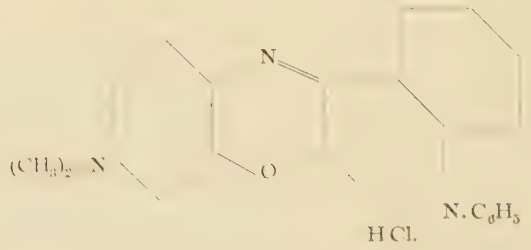
10) Durch Einwirkung von salzs. Nitrosodimethyl-m-amidophenol auf Phenyl *a*-Naphtylamin bildet sich ein schön krystallisirter Körper: die Analyse des salzs. Salzes und der freien Base desselben, so gut wie die Bestimmung des Schmelzpunktes der Base ergaben ganz genau dieselben Zahlen wie die aus Meldolablau und Anilin dargestellte Verbindung.

11) Eine Spectraluntersuchung, und ein Vergleich des optischen Verhaltens der zwei obengenannten in verschiedener Weise dargestellten Verbindungen bestätigten ihre Identität.

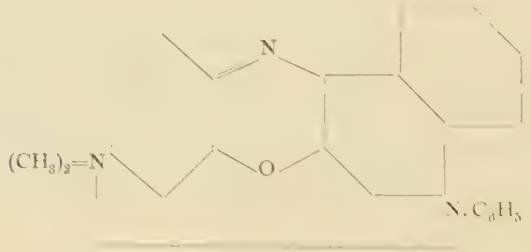
12) Für das Einwirkungsproduct von Anilin auf Meldolablau wird folgende Structurformel ertheilt und durch eine Synthese begründet:



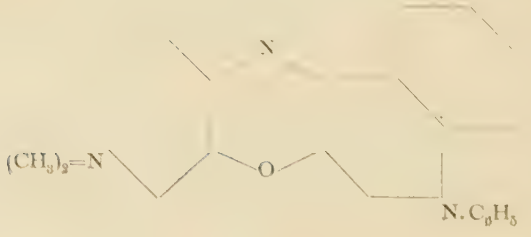
resp.



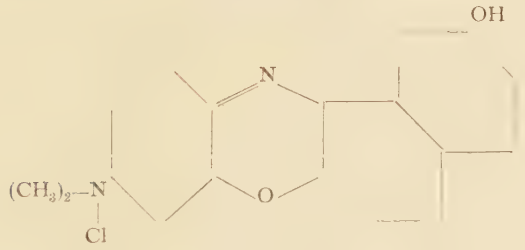
13) Aus demselben ist die freie Base in reinem Zustand erhalten worden und analysirt. Die Constitution derselben kann durch folgende zwei Formeln ausgedrückt werden.



oder:

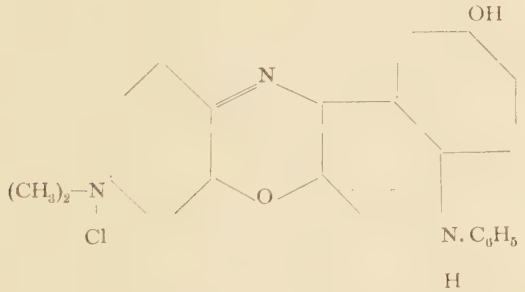


14) Aus Nitrosodimethylanilin und 2. 7. Dioxynaphtalin lässt sich ein blauer Fabstoff erhalten. Derselbe kommt seit 1885 in den Handel und führt den Namen „Muscarin“. Auf Grund einer Analyse desselben, und einiger seiner Reactionen wird für ihn folgende Structurformel begründet:

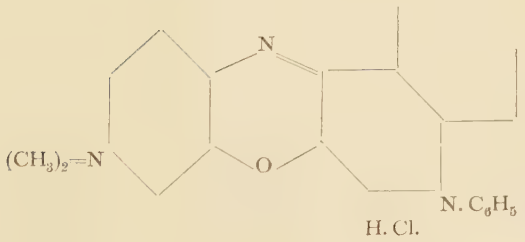


15) Durch Einwirkung von Anilin auf Muscarin entsteht eine blaue Anilinverbindung, welche völlig denjenigen des Gallocyanins, des Prune's, des Meldolablaus entspricht.

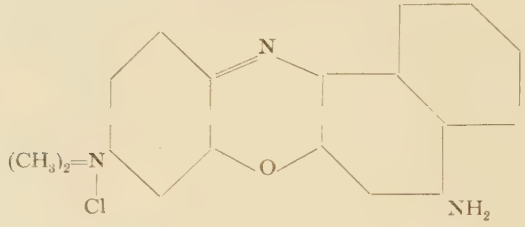
Es ist demselben folgende Constitution ertheilt worden:



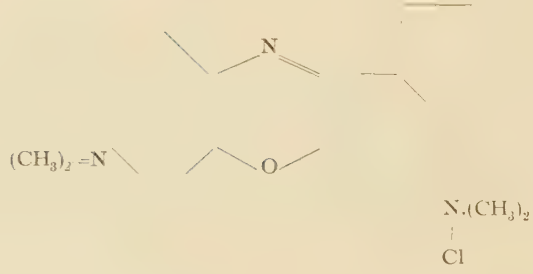
oder:



16) Dem unter dem Namen „Nilblau“ bekannten Einwirkungsproduct von Nitrosodimethyl-m-amidophenol auf α-Naphtylamin kommt folgende Structurformel zu:



resp.



Anhang.

Nota I.

Die Bildung von Indaminen, welche immer der Bildung von Safraninen vorangeht, lässt annehmen, dass das Chromophor der Indamine (auf dem Typus eines p-Chinons aufgebaut) sich in denjenigen der Azine umgestaltet, welches als ein Orthochinonderivat heute fast allgemein angesehen wird.

Es ist diese eine Annahme, welche nicht immer von den verschiedenen beobachteten Vorgängen eine ungezwungene Erklärung giebt. Jedenfalls so lange die jetzigen Ansichten gelten werden und die Gruppe

für das Chromophor der Eurhodine, der Safranine, der Induline angesehen werden wird, muss zwischen den Oxazinen und den Azinen eine scharfe Trennungslinie gezogen sein.

Nota II.

D. R. P. N. 55942 vom 27. September 1889. Kern & Sandoz in Basel. Verfahren zur Darstellung wasserlöslicher blauer Farbstoffe aus Gallocyanin.

Die von Nietzki und Otto (Berl. Ber. 21. 1741) beschriebene Anilinverbindung des Gallocyanins lässt sich durch gewöhnliche und durch anhydridhaltige Schwefelsäure in eine Sulfosäure überführen, die in Wasser an und für sich auch löslich ist, deren Salze aber mit blauvioletter Farbe leicht löslich sind und sich in dieser Form zum Färben und Drucken eignen; auf chromgebeizter Wolle erhält man mit diesen Sulfosäuren sogar grünblaue Nüancen, die sich durch bedeutende Echtheit auszeichnen.

Es wurde ferner gefunden, dass auch eine Anilinverbindung des Gallocyanins erhalten wird, wenn man dasselbe mit überschüssigem Anilin nur bis 100° C. erhitzt. Das Gallocyanin löst sich erst und nach kurzer Zeit erstarrt das Ganze zu einer Krystallmasse von grünglänzenden Blättchen. Diese Anilinverbindung giebt wie die Nietzki'sche unter den gleichen Umständen eine Sulfosäure, die für sich in Wasser unlöslich, deren Salze aber leicht löslich sind und die ein grosses Färbevermögen zeigen.

Patent-Anspruch: Verfahren zur Darstellung blauer Farbstoffe durch Behandeln der Anilinverbindungen des Gallocyanins mit Schwefelsäure und Ueberführen der gewonnenen Sulfosäure in deren Salze.

Nota III.

Patentanmeldung L. 7624 vom 3. Januar 1890. Kern & Sandoz in Basel. Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung wasserlöslicher blauer Farbstoffe aus Gallocyanin.

In dem Verfahren des D. R. P. 55942, betr. die Ueberführung der Anilinverbindungen des Gallocyanins in Sulfosäuren und deren Salze, lassen sich auch die Homologen der Anilinverbindungen des Gallocyanins verwenden.

1. Paratoluidinverbindung des Gallocyanins entsteht bei . . 100°
2. Paratoluidinverbindung des Gallocyanins entsteht bei . . 150°
3. Orthotoluidinverbindung des Gallocyanins entsteht bei . 100°
4. Orthotoluidinverbindung des Gallocyanins entsteht bei . 150°
5. Metaxylidinverbindung des Gallocyanins entsteht bei . . 100°
6. Metaxylidinverbindung des Gallocyanins entsteht bei . . 150°

Das Verfahren zur Ueberführung dieser Verbindung des Gallocyanins in Sulfosäure ist dasselbe wie das des Hauptpatentes; 1 Theil der betr. Verbindung wird mit 1 Theil Schwefelsäure (66° Bé) bei 100° zwei Stunden lang erhitzt, dann die Schmelze in Wasser gegossen; die Sulfosäure, welche sich unlöslich ausscheidet, ausgewaschen und durch Lösen in einem Alkali und Eindampfen als Salz gewonnen. Anstatt der 60° Schwefelsäure kann auch Schwefelsäure mit 25% Anhydridgehalt verwendet werden; man lässt dann bei gewöhnlicher Temperatur so lange stehen, bis sich die Gallocyaninverbindung gelöst hat. Nachher giesst man auf Eis etc.

Patent-Anspruch: Bei dem durch Anspruch des Hauptpatentes geschützten Verfahren der Ersatz der Gallocyaninverbindungen des Anilins durch diejenigen des Paratoluidins, des Orthotoluidins und Metaxylidins.

Nota IV.

Patentanmeldung 3142 vom 23. December 1889. Leopold Cassella & Co. in Frankfurt a/M. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus Neublau.

Meldola hat zuerst die Bildung von Farbstoffen durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf β-Naphtol beobachtet. Solche Condensationsproducte aus Nitrosodimethylanilin und Nitrosodiäthylanilin haben die Erfinder im Jahr 1883 unter dem Namen Neublau in den Handel eingeführt. Auch durch Oxydation von Dimethyl- resp. Diäthylparaphenylendiamin mit β-Naphtol nach dem Köchlin-Witte'schen Verfahren gelangt man zu denselben Farbstoffen. Es wurde gefunden, dass sich dieselben mit Aminen zu neuen Farbstoffen vereinigen lassen. Die Arbeitsbedingungen sind stets so zu wählen, dass das Neublau mit der freien Base in Action treten kann. Man mischt also Lösungen von Neublau mit Lösungen der Base und stumpft die Mineralsäure mit Soda, Lauge oder essigsaurem Natron ab, oder man schmilzt Neublau vorsichtig mit der Base zusammen.

Patent-Anspruch: Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen, welche tanningebeizte Baumwolle blau bis grünblau färben, durch Einwirkung von Anilin, o- und p-Toluidin, m-Xylidin, α- und β-Naphtylamin, m- und p-Toluylendiamin, Dimethyl-p-phenylendiamin, Diäthyl-p-phenylendiamin auf Dimethyl- oder Diäthyl-Neublau.

Nota V.

Auszug aus dem D. R. P. N. 45268 vom 28. Febr. 1888. Badische Anilin- und Sodafabrik. Verfahren zur Darstellung von Nitrosoverbindungen der dialkylirten Metaamidophenole und zur Ueberführung derselben in Farbstoffe durch Condensation mit aromatischen Aminen.

. . . . . .

1) Darstellung der Nitrosoverbindungen des Diäthyl- bezw. Dimethyl-metaamidophenol.

10 Th. Diathylmetaamidophenol werden in 30 Th. Salzsäure (enthaltend 23 % H Cl) gelöst. In die durch Eintragen von Eisstücken auf 0° abgekühlte Lösung lässt man dann eine gleichfalls abgekühlte Lösung von 4,4 Th. Natriumnitrit (von 96 % NO_2Na) in 9,0 Th. Wasser langsam einfliessen, und erhält die Temperatur der Mischung auf 0°. Das sich in gelben Kryställchen abscheidende salzsaure Nitrosodiäthylmetaamidophenol wird abfiltrirt, gepresst und bei Lufttemperatur getrocknet.

Die Nitrosirung des Dimethylmetaamidophenols erfolgt in gleicher Weise unter Anwendung von 5,3 Th. Natriumnitrit (von 69 % NO_2Na) auf je 10,0 Th. Dimethylmetaamidophenol. Das salzsaure Salz der Nitrosoverbindung scheidet sich bei der Darstellung ebenfalls in gelben bis orangegelben Kryställchen aus. In Wasser lösen sich die salzsauren Salze beider Nitrosoverbindungen leicht mit gelbrother Farbe.